



Quantification expérimentale à l'échelle mésoscopique des processus réactionnels dans le cadre de l'injection de CO₂ dans des roches carbonatées et silicatées

Linda Luquot

► To cite this version:

Linda Luquot. Quantification expérimentale à l'échelle mésoscopique des processus réactionnels dans le cadre de l'injection de CO₂ dans des roches carbonatées et silicatées. Hydrologie. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2008. Français. NNT: . tel-00416408

HAL Id: tel-00416408

<https://theses.hal.science/tel-00416408>

Submitted on 14 Sep 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ MONTPELLIER II
– Sciences et Techniques du Languedoc –

THÈSE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

Discipline : Sciences de la Terre et de l'Univers
Ecole Doctorale : Systèmes Intégrés en Biologie, Agronomie,
Géosciences, Hydrosciences, Environnement

Présentée et soutenue publiquement par

Linda LUQUOT

Le 27 novembre 2008

Quantification expérimentale à l'échelle mésoscopique des processus réactionnels dans le cadre de l'injection de CO₂ dans des roches carbonatées et silicatées

JURY :

Ph. GOUZE	Chargé de Recherche au CNRS - Montpellier	Directeur de thèse
A. BONNEVILLE	Professeur à l'IPG - Paris	Président
C. AYORA IBAÑES	Senior professor au CSIC-Barcelone	Rapporteur
J. PIRONON	Directeur de Recherche au CNRS - Nancy	Rapporteur
J.M. LOMBARD	Docteur-ingénieur à l'IFP - Rueil Malmaison	Examineur
S. PISTRE	Professeur à l'Université Montpellier 2	Examineur
M. LESCOANNE	Ingénieur à TOTAL S.A.	Invité
N. THYBAUD	Docteur-ingénieur à l'ADEME	Invité

Remerciements

Un moment émouvant pour le doctorant est le jour où il entreprend d'écrire ses remerciements. Tout d'abord, cela signifie que la fin est proche, ce qui en soi peut être une très bonne nouvelle. Par ailleurs, cela permet de remercier toutes les personnes qui ont supporté mon humeur au cours de ces années de thèse. Je devrais donc me réjouir de les écrire, mais ce n'est pas si simple...

Je n'ai pas mené cette thèse à son terme toute seule ! Ces quelques paragraphes sont là pour remercier tous ceux qui, à un moment ou à un autre durant ces 4 années, ont contribué à ce qu'elle aboutisse.

Tout commença en septembre 2002 quand je fis la connaissance de **Jean Raynald de Dreuzy** qui me proposa un stage de maîtrise au sein du CAREN à l'université de Rennes 1 pour travailler sur le transport réactif dans les milieux poreux. Ce stage m'a permis de mettre un premier orteil dans le monde de l'expérimentation. Suite à ce stage, **Jean Raynald** m'a contactée en novembre 2003 pour me dire : "Linda, je t'ai trouvé une thèse super en expérimental ; tu vas adorer". Et de là, j'ai eu la chance de rencontrer **Philippe Gouze** qui devint en octobre 2004 mon directeur de thèse.

Je tiens donc tout d'abord à remercier mon directeur de cette thèse, **Philippe**, pour m'avoir fait confiance malgré les connaissances plutôt légères que j'avais en géologie, puis pour m'avoir guidée, encouragée et conseillée pendant presque quatre ans tout en me laissant une grande liberté et en me faisant l'honneur de me déléguer plusieurs responsabilités dont j'espère avoir été à la hauteur.

Ecrire une thèse est une chose ; la lire de bout en bout afin de l'évaluer en est une autre. Ainsi je tiens à remercier **Jacques Pironon** d'avoir accepté de rapporter ce travail. *Gracias a **Carlos Ayora Ibañez** quien ha aceptado revisar este trabajo.* Merci à l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail.

Que l'ADEME ainsi que le groupe TOTAL S.A., sans lesquels ce travail de recherche n'aurait pu voir le jour, soient remerciés pour le financement de cette thèse. Je tiens à remercier plus particulièrement ses représentants **Nathalie Thybaud** et **Marc Lescanne**. Ils ont su m'accorder leur confiance pour ce projet en suivant et en soutenant ce travail avec intérêt même si notre recherche a pu sortir quelques fois des sentiers battus.

Ces remerciements seraient incomplets si les personnes suivantes n'étaient pas mentionnées :

- tout d'abord merci à **Margot** ma “belle-directrice” qui m'a initié avec **Muriel** au monde des roches ultra-basiques,
- merci à **Richard**, le roi de la mécanique et du tournevis et qui est accessoirement l'homme le plus gourmand que je connaisse, mais ça c'est une autre histoire...
- merci à **Thierry**, le roi de l'électronique,
- merci à **Paul** pour les discussions à l'échelle moléculaire.

Dans cette thèse il m'est difficile de parler de l'ambiance du laboratoire Géosciences et de ses thésards. Il m'est plus facile de parler de celle du laboratoire Hydrosciences avec qui j'ai pu partager les locaux de la MSE pendant ces 4 années. Par la suite vous trouverez des petits clins d'oeil ou anecdotes concernant les personnes qui m'ont le plus marquée et qui ont mis en lumière certaines de mes “luquettes”.

- Une première petite dédicace toute spéciale pour **Muriel** afin de souligner au yeux de tous son extrême sensibilité avec les appareils électroniques.
- **Kenza, Paulina, Marion** le trio de choc de la MSE présent à tous les pots (bien souvent en tant qu'organisatrices et animatrices hors pair).
- Autre trio de choc : **Valérie, Christelle** et **Véronique**, les trois nanas de l'étage 1/2 (Je conseille à tous de venir faire un tour à l'étage 1/2 de la MSE ne serait-ce que pour entendre leur rire caractéristique).
- **Séverin** qui m'a forcé le pas les dernières semaines de rédaction en me demandant quotidiennement où était le manuscrit qui lui était destiné.
- J'en profite ici pour remercier **Paul** et **Elodie** les “local contacts de l'ESRF” joignables 24h/24h ou presque.
- **Guillaume** et **Fred** pour m'avoir hébergée pendant toutes mes missions sur Paris.

Merci à **Henri de la Boisse, Thierry Brassac** qui m'ont encouragée dans la vulgarisation des sciences et m'ont permis de développer mon goût pour l'enseignement.

Que dire de **Mr Miclot** ! Sans lui, les dispositifs expérimentaux n'auraient pas été aussi agréable à monter.

Une pensée pour les thésards et autres chercheurs en herbe que j'ai croisé au cours de ces 4 années de thèse et/ou avec qui j'ai pu partager des pauses café, des pique-niques à la plage ou autres soirées avec dans le désordre : **Fabiola, Marion** ×3, **Marouan, Rim, Marcos, Wilson, Vincent, Guillaume, Julien, Titou, Thomas, Fabien, Odile, Caro, Noémie, Kenza, Paulina** et bien d'autres.

Merci à M&M's, comprenez **Muriel** et **Marion** pour le chocolat indispensable au bon fonctionnement des neurones. Merci encore à M&M's, comprenez cette fois **Muriel** et **Manu**, duo explosif avec pour maître mot : organisation !!! Non sans rire merci à vous deux pour ces deux dernières années passées en votre compagnie autour d'une fondue, d'un jeu de société, d'une bière ou tout simplement autour d'une table jusqu'à ce que **Manu** s'endorme bien sûr.

Je remercie par ailleurs mes meilleurs amis, fidèles malgré le peu de temps que je leur ai parfois accordé mais qui m'ont toujours redonné le sourire et du courage dans les moments difficiles : **Alex, Anne-Laure, Aurélie, Bruno, Diego, Gwladys, Hilde, Ivan, Lydie, Olivier, Samuel**. Ne voyez pas ici un ordre affectif, j'ai choisi l'ordre alphabétique....

*Gracias a **Andrés y Gloria** por acogerme en su casa y su familia con tanto cariño. Quedarán en mi corazón como si fueran mis padres.*

Pour terminer, je remercie mes parents pour les nombreux sacrifices qu'ils ont dû faire, ils m'ont soutenu inlassablement et m'ont toujours fait confiance au cours de ce long et parfois difficile cursus universitaire d'une très forte tortuosité. Je remercie ma mamy de m'avoir donné la possibilité de faire ce que je souhaitais.

Et surtout un remerciement infini à **Olivier**, pour la relecture de ce manuscrit et tout le reste, pour sa compréhension et sa patience pendant ces derniers mois de thèse.

Enfin, merci à Amaral, Heroes del Silencio, Mana, Reamonn et la musique andréanienne sans qui je n'aurais jamais tenu le coup tout au long des journées et des nuits de rédaction de ce mémoire...

Table des matières

Introduction	13
Problématique	13
Objectifs	15
 I Étude bibliographique	 17
1 Le stockage géologique du CO₂ : problématique industrielle et scientifique	19
1.1 Le principe du stockage géologique du CO ₂	21
1.2 Injection de CO ₂ à grande échelle	22
1.2.1 Expérience de stockage à Sleipner	24
1.2.2 Récupération assistée de pétrole à Weyburn	25
1.2.3 Projet complet de captage et injection à Lacq	26
1.2.4 Autres exemples de sites de stockage géologique	26
1.3 Les questions encore en suspend	27
 2 Écoulement et transport dans les milieux poreux	 31
2.1 Paramètres caractérisant un milieu poreux	31
2.1.1 Les différents types de porosité	32
2.1.2 La surface spécifique réactive	32
2.1.3 La tortuosité	33
2.1.4 La perméabilité	33
2.2 Établissement des équations de l'écoulement	34
2.2.1 Écoulement - Nombre de Reynolds	35
2.2.2 Théorie de la continuité	36
2.2.3 Loi de Darcy	38
2.3 Le transport dans les milieux poreux hétérogènes	39
2.3.1 Équation du transport	39
2.3.2 Advection versus dispersion (à l'échelle macroscopique)	42
2.3.3 Diffusion versus dispersion (à l'échelle macroscopique et microscopique)	43
 3 Processus réactionnels chimiques	 45
3.1 Approche thermodynamique	45
3.2 Dissolution du CO ₂ - Chimie des carbonates	50
3.3 Mécanismes réactionnels : dissolution/précipitation	51

3.3.1	Cinétique de réactions	52
3.3.2	Constantes cinétiques de réactions correspondantes aux conditions de stockage du CO ₂	55
4	Transport réactif, couplage chimie/transport	59
4.1	Équation du transport réactif	59
4.2	Effet du transport réactif sur la géométrie de l'écoulement	62
4.2.1	Études expérimentales	63
4.2.2	Modélisation	65
4.3	Implications sur les propriétés hydrodynamiques	67
4.3.1	Modèles classiques	68
4.3.2	Les limites de ces modèles	71
4.3.3	Les différentes lois porosité/perméabilité	71
II	Méthodologie expérimentale	75
5	Protocole et dispositifs expérimentaux	77
5.1	Principe des expériences	77
5.2	Dispositifs expérimentaux	77
5.2.1	Banc expérimental : ICARE-FT	78
5.2.2	Banc expérimental : ICARE-MicroLab	80
5.3	Protocole expérimental-Modes opératoires	85
5.3.1	Choix des échantillons étudiés	85
5.3.2	Mise en place de l'échantillon	88
5.3.3	Suivi des grandeurs macroscopiques : k et ϕ	88
6	Étude de l'évolution des propriétés structurales par Imagerie	91
6.1	Tomographie RX : descriptif et méthode	91
6.1.1	Historique et principe de la tomographie RX	91
6.1.2	Système d'acquisition	92
6.1.3	Analyses et traitements des images	94
6.2	Microscopie électronique : MEB et MET	99
6.2.1	La microscopie électronique à balayage	99
6.2.2	La microscopie électronique en transmission	101
III	Injection de CO₂ dans les réservoirs carbonatés	103
7	Simulation expérimentale du transport réactif du CO₂ dans un réservoir	105
8	Interactions fluide-roche dans les réservoirs carbonatés : étude macroscopique des relations $k - \phi$	109
8.1	Introduction	112
8.2	Materials and methods	114
8.2.1	Experimental approach	114

8.2.2	The percolation apparatus	115
8.2.3	Sample characterization	117
8.2.4	Monitoring changes in porosity and permeability	118
8.2.5	X-Rays Computed Micro-Tomography (XMT)	119
8.3	Experimental results and discussion	120
8.3.1	Mass transfers during reaction	120
8.3.2	Porosity and specific surface changes during dissolution	125
8.3.3	Permeability versus porosity	129
8.4	Summary and Conclusions	134
9	Interactions fluide-roche dans les réservoirs carbonatés : Caractérisation des processus par microtomographie RX	137
9.1	Introduction	139
9.2	Characterisation of limestone dissolution during CO ₂ injection	141
9.2.1	Rationales	141
9.2.2	Experimental approach	142
9.3	XMT Data Analysis	146
9.4	Dissolution features and surface area of reaction	147
9.5	Porosity versus permeability relationship	148
9.6	Conclusion	150
10	Étude des roches de couverture	153
IV	Autres réservoirs : Étude des roches silicatées	161
11	Étude des grès à zéolites de Pretty Hill - Australie	165
11.1	Stockage géologique du CO ₂ dans les réservoirs gréseux	165
11.2	Géologie de la formation de Pretty Hill	166
11.3	Composition minéralogique	167
11.4	Méthodologie expérimentale	169
11.4.1	Conditions d'expériences	169
11.4.2	Composition minérale des échantillons	169
11.5	Résultats et discussions	172
11.5.1	Bilan chimique	172
11.5.2	Propriétés hydrodynamiques/Mécanismes réactionnels	180
11.6	Conclusion	183
12	Stockage sous forme minérale dans les péridotites	185
	Conclusions, bilan et perspectives	195
	Les réservoirs calcaires	196
	Les roches de couverture	198
	Les réservoirs gréseux	199
	Les roches ultra-basiques	200
	Application à la modélisation	201

Références	203
A Changes in reactive surface area during limestone dissolution : an experimental and modelling study	217
B Poster présenté au concours de vulgarisation scientifique lors de la fête de la science 2006 en Languedoc-Rousillon : Obtention du prix spécial du jury de vulgarisation	247
C Poster présenté au concours de vulgarisation scientifique lors de la fête de la science 2007 en Languedoc-Rousillon : Obtention du 1er prix	251

Introduction

Problématique

La grande majorité des experts s'accorde à penser que les émissions anthropiques de GES (gaz à effet de serre) sont à l'origine de divers désordres climatiques (voir par exemple White et al. (2003)).

Parmi ces gaz, le CO_2 (gaz carbonique ou dioxyde de carbone), produit en quantité considérable par les transports, l'habitat ou les activités industrielles est considéré comme responsable en grande partie de l'augmentation de l'effet de serre. Les engagements internationaux formalisés à Kyoto en 1997 doivent se traduire par une réduction de ces émissions de CO_2 directement liées à l'activité humaine "productrice" aujourd'hui de 30 milliards de tonnes de CO_2 par an. Un chiffre qui pourrait atteindre 110 milliards en 2100 avec comme conséquences directes l'augmentation des températures, la fonte des glaciers et l'élévation du niveau des mers. Devant la menace d'un bouleversement climatique de grande ampleur, une réduction drastique et rapide des émissions anthropiques de CO_2 dans l'atmosphère apparaît aujourd'hui incontournable. Dans ce contexte, la récupération du CO_2 au niveau des principales sources d'émission industrielles, puis son stockage à long terme fait l'objet d'un intérêt croissant au niveau international.

La protection de l'environnement conduit aujourd'hui à préconiser l'injection et le stockage définitif des gaz acides, notamment le CO_2 , dans des formations géologiques perméables (aquifères salés ou réservoirs pétroliers) ou au fond des océans. Les fluides naturels présents dans ces réservoirs (souvent de la saumure voire des hydrocarbures) ont une capacité à dissoudre ces gaz en quantités importantes, selon une dynamique qui reste imparfaitement connue, et à les entraîner dans leurs éventuels mouvements à l'échelle régionale, ou à leur permettre une migration locale par diffusion.

La spécificité du stockage des gaz acides dans le sous-sol est que ce stockage doit être définitif ou de très longue durée (plusieurs milliers d'années au moins). Le choix du réservoir et de la structure du site géologique est capital pour assurer une séquestration sans fuite vers l'atmosphère. On peut distinguer trois types de formation hôtes : aquifère, gisement pétrolier ou gazier et océan (cf. Fig 1). Quelle que soit la nature du piège, il existe trois étapes dans le stockage d'un gaz réactif tel que le CO_2 :

1. Dans un premier temps le gaz injecté constitue une phase supplémentaire (gazeuse ou supercritique) dans l'espace poreux du réservoir. Il circule avec l'eau ou la saumure le long des lignes de gradient de pression et par effet densitaire. C'est un piégeage hydrodynamique et structural.
2. Selon une cinétique propre au gaz injecté, aux fluides en place, aux conditions de pression et de température du réservoir, ainsi qu'à la répartition des types de roches au sein de la formation hôte, le gaz va peu à peu se solubiliser dans le fluide en place : il s'agit d'un piégeage par dissolution.
3. Enfin, le gaz dissous peut éventuellement réagir directement ou indirectement avec les minéraux, voire la matière organique présente dans la formation géologique. Si le bilan net des réactions, rapporté sur le long terme à l'ensemble de la formation géologique concernée, favorise la précipitation de carbonate ; dès lors, du CO_2 peut être fixé sous forme solide dans la matrice. Il s'agit du piégeage minéral.

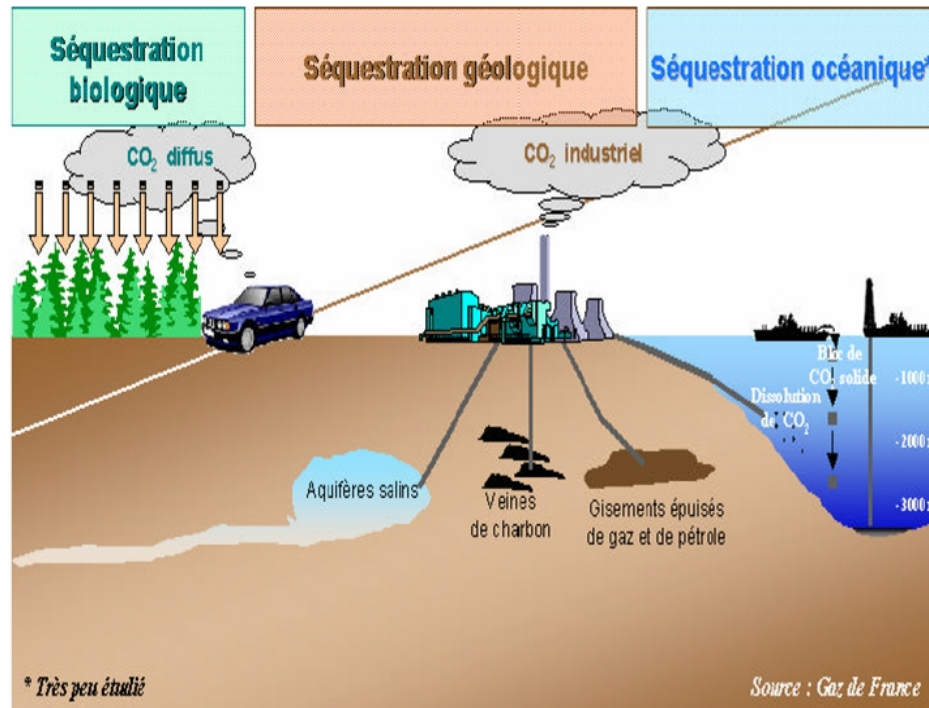


FIG. 1 – Schématisation des différentes solutions de séquestrations de CO_2

Pour des raisons liées à la sûreté du piégeage, mais aussi à son coût, on cherche à prédire quelle sera l'évolution des sites pendant des durées qui s'expriment en siècles ou en millénaires. Cette exigence a un corollaire : que la vitesse à laquelle les minéraux vont réagir soit décrite avec précision.

Les travaux déjà réalisés confirment ou révèlent le manque de mesures expérimentales des paramètres déterminants, tant du point de vue des écoulements (perméabilités relatives, viscosités) que du point de vue des interactions avec la roche (cinétique des réactions, efficacité du couplage réaction-transport en milieu poreux).

Les acquis scientifiques sont principalement issus (i) de l'étude d'analogues naturels (zone de percolation naturelle de CO_2 au travers d'aquifères), (ii) du suivi des premières expériences "grandeur nature" de séquestration géologique de CO_2 (ex : Utsira, Mer du Nord, Baklid et al. (1996)), et (iii) de simulations numériques de type réservoir utilisant des extrapolations de données thermodynamiques. Toutefois, les incertitudes sur les valeurs des constantes d'équilibres et sur les paramètres cinétiques sont importantes.

Depuis quelques années, de nombreux auteurs se sont intéressés aux conséquences de l'injection d'un gaz acide comme le CO_2 dans un réservoir géologique. Mais les réactions chimiques et les différents processus qui peuvent en découler sont tellement vastes et complexes que nombre d'entre eux restent peu connus. Quelques auteurs ont étudié le devenir des réservoirs (étanchéité sur plusieurs années, risque de fuite) comme Ketzer and Carpentier (2003), Le Gallo et al. (2004) et Ketzer et al. (2005) qui ont plus particulièrement centré leur attention sur le champ de Forties en mer du Nord. D'autres auteurs ont orienté leurs travaux sur les propriétés de mélange (viscosité, masse volumique, ...) du CO_2 avec différentes saumures (Takenouchi and

Kennedy (1964), Plummer and Busemberg (1982), King et al. (1992), Duan and Sun (2003) et Spycher et al. (2003)). D'autres se sont concentrés sur les cinétiques de réactions comme Pitzer (1973) et plus récemment Pokrovsky et al. (2000), Pokrovsky and Schott (2002) et Pokrovsky et al. (2005). Pour finir cette liste non exhaustive Rosenbauer et al. (2005), Kaszuba et al. (2003) et Kaszuba et al. (2005) ont quant à eux réalisé les premières expériences en réacteur fermé dans les conditions de température et pression correspondantes aux conditions *in situ*. Mais aucune étude n'a été publiée à partir d'expériences dynamiques tant pour les aspects géochimiques qu'hydrodynamiques dans des conditions de température et pression de réservoir.

Dans cette perspective, l'objectif principal de cette thèse est de fournir les données quantitatives de base permettant de construire ou, le cas échéant, de valider la modélisation géochimique et hydrodynamique d'un site de stockage.

Objectifs

L'objectif de ce travail de thèse est de mesurer les conséquences de l'injection de CO₂ sur la réactivité et la structure de l'espace poral et, *in fine*, sur les propriétés de transport aux travers d'expériences de percolation contrôlées dans des conditions thermodynamiques reproduisant les conditions *in situ*.

Ce travail de recherche s'est développé autour de trois axes principaux, à savoir :

- le développement de **dispositifs expérimentaux** permettant l'injection de saumures chargées en CO₂ à travers des échantillons naturels dans les conditions de stockage géologique ($T < 200$ °C et $P < 200$ bar) ;
- l'étude de la percolation réactive de CO₂ dans des conditions de réservoirs naturels à travers des **roches carbonatées** et leur **couverture** (argilite fracturée) ;
- l'étude des processus d'altération des **roches silicatées** (y compris ultra-basiques) lors de la percolation de CO₂.

La grande diversité de types de réservoirs implique que différentes conditions géochimiques (fluides et roches) et hydrodynamiques (perméabilité, porosité, dispersivité, ...) peuvent être rencontrées. Dans la plupart des cas, les conséquences hydrothermo-géochimiques de l'injection de CO₂ dans ces réservoirs sont peu connues dans les conditions du stockage.

Afin de mieux comprendre les processus réactionnels engendrés par l'injection de CO₂, la microtomographie RX est utilisée dans cette étude. La microtomographie synchrotron permet de quantifier, de l'échelle du μm à celle du cm, les modifications structurales du milieu poreux du fait de la percolation réactive. Ces modifications (ouverture des fissures, surface réactive, tortuosité, porosité ...) sont ainsi reliées aux propriétés macroscopiques telles que la perméabilité.

Ce manuscrit s'articule autour de 4 parties. La première partie de ce travail est introductive. Elle permet de revenir sur les travaux réalisés jusqu'à présent dans le cadre du stockage géologique du CO_2 que ce soit sur les réactions chimiques, le transport réactif et les modifications hydrodynamiques. Elle revient d'abord sur la description du milieu poreux et sur les méthodes quantitatives utilisées pour le décrire. Elle est ensuite consacrée à la définition du transport réactif et à sa quantification. L'effet de l'hétérogénéité physique du milieu sur le transport d'éléments réactifs est rappelé (phénomène de wormholing). Ces différents rappels nous permettent finalement de définir plus précisément les grandes questions de ce travail.

La deuxième partie de ce manuscrit présente l'approche expérimentale que nous avons développée pour étudier les réactions fluide-roche et les conséquences sur les propriétés hydrodynamiques lors de l'injection d'une saumure chargée en CO_2 à travers un milieu poreux hétérogène. Les deux dispositifs expérimentaux développés pendant cette thèse y sont précisément décrits ainsi que les protocoles d'analyses.

La partie III est consacrée aux résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de l'injection massive de CO_2 à travers des échantillons naturels issus d'un réservoir carbonaté. Différentes expériences permettant de suivre les interactions fluide-roche le long du chemin d'écoulement du CO_2 y sont détaillées. Le dernier chapitre de cette partie (chapitre 10) est consacré à l'étude de l'injection alternative d'une saumure chargée en CO_2 et de CO_2 gaz à travers une argilite fracturée.

Enfin la quatrième partie expose des études de percolation d'une saumure chargée en CO_2 à travers des roches silicatées. Le premier chapitre (chapitre 11) présente des expériences de percolation réalisées à travers des échantillons de grès à zéolites de la formation de Pretty Hill en Australie. Le second chapitre (chapitre 12) s'attarde sur les interactions fluide-roche et leurs localisations à l'échelle du pore dans des échantillons artificiels réalisés par frittage de grains de dunite de San Carlos.

Première partie

Étude bibliographique

Chapitre 1

Le stockage géologique du CO₂ : problématique industrielle et scientifique

Selon les prévisions de l'AIE (Agence Internationale de l'Énergie), la consommation mondiale d'énergie devrait progresser de 70% entre 2000 et 2030. Dans ce contexte, les énergies fossiles telles que le pétrole, le gaz et le charbon devraient continuer à jouer un rôle incontournable et dominant, pour représenter jusqu'à 90% de la consommation totale. Cette croissance de la demande pose deux défis technologiques majeurs pour d'une part, renouveler et diversifier les ressources et d'autre part, concilier la consommation de cette quantité accrue d'énergies fossiles avec la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre liées aux activités humaines.

En effet, les risques de changements climatiques sur Terre résultent essentiellement de la combustion de produits fossiles extraits du sous-sol et contenant du carbone. Ces combustions provoquent l'émission dans l'atmosphère de grandes quantités d'un gaz à effet de serre, le dioxyde de carbone, appelé aussi gaz carbonique. Selon l'AIE, les émissions globales de CO₂ issues de la combustion de produits fossiles devraient croître de 62% entre 2002 et 2030 (cf. figure 1.1). La collectivité française à elle seule, émet plusieurs centaines de millions de tonnes de gaz carbonique chaque année. Face à la menace sérieuse de changement climatique, trois types de solutions complémentaires peuvent être mises en œuvre :

- la première consiste à limiter notre consommation d'énergies fossiles qui émettent du CO₂ grâce à des moteurs ou chaudières plus performants et aussi grâce à un meilleur comportement des utilisateurs ;
- la seconde consiste à remplacer les énergies fossiles par d'autres énergies qui n'émettent pas ou très peu de CO₂ telles que l'énergie nucléaire, l'énergie hydraulique, les biocarburants, les éoliennes, l'énergie solaire ;
- la troisième consiste à éviter tout rejet de CO₂ dans l'atmosphère en captant ce gaz dès sa source de production et en le stockant dans le sous-sol où il ne pourra plus contribuer au réchauffement climatique planétaire. Cette technologie pourrait être mise en œuvre partout où les émissions de CO₂ sont concentrées, c'est-à-dire principalement dans les secteurs de la production d'électricité

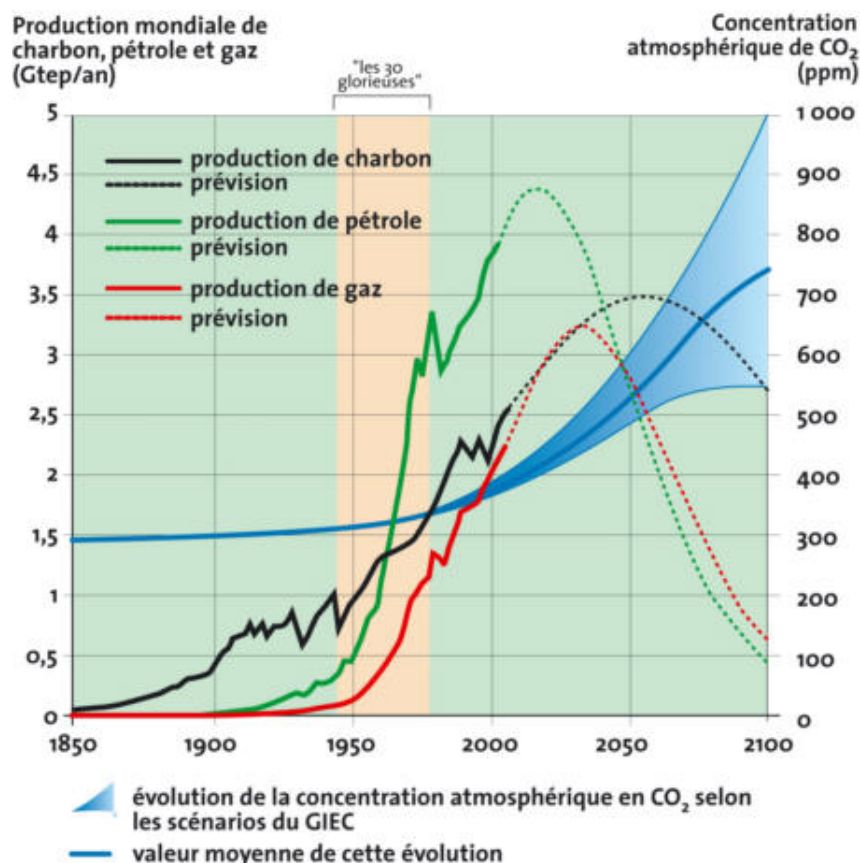


FIG. 1.1 – Graphique comparatif entre l'évolution de la production mondiale de charbon, pétrole et gaz, et l'évolution de la concentration atmosphérique en CO₂, de 1850 à 2100 (copyright : AIE WEO 2004).

et de la grande industrie comme les cimenteries ou les centres sidérurgiques.

Cette dernière solution qui intègre également le transport du gaz pour l'acheminer depuis le lieu de captage vers le lieu de stockage est très prometteuse sur le plan environnemental et industriel (Holloway (1997)) :

- son intérêt environnemental provient de la très grande capacité de la planète à stocker le gaz carbonique. On estime la capacité de stockage souterrain entre 1 000 et 10 000 milliards de tonnes de CO₂ comparativement aux 30 milliards de tonnes émises annuellement au plan mondial ;
- son intérêt industriel est soutenu par la conviction qu'une mobilisation mondiale contre le changement climatique est nécessaire et que malgré toutes les autres actions entreprises telles la maîtrise de l'énergie, le développement des énergies renouvelables et de l'énergie nucléaire, ces technologies seront indispensables pour permettre d'enrayer un trop fort développement des émissions de CO₂ .

Toutefois, cette technologie se heurte aujourd'hui d'une part, à des coûts relativement élevés dont le montant global (captage, compression, transport et stockage), est évalué entre 40 et 70 \$/t de CO₂ et d'autre part, à l'incertitude concernant le comportement du CO₂ dans les structures géologiques pendant des milliers d'années. Par conséquent,

pour être mise en œuvre à grande échelle (stockage de dizaines de millions de tonnes), cette filière nécessite d'importants progrès scientifiques et technologiques afin de la rendre attractive économiquement et de garantir la fiabilité à long terme des lieux de stockage. Pour faire face à ce double défi, un effort soutenu de recherche scientifique et technologique doit être poursuivi en ce qui concerne chaque nouvelle étape de cette solution. C'est d'ailleurs dans cet objectif que s'inscrit ce travail de thèse.

1.1 Le principe du stockage géologique du CO₂

Le captage du CO₂ représente aujourd'hui 70% du coût global de la solution et constitue un enjeu technologique et économique considérable. On distingue usuellement trois catégories de procédés (cf. figure 1.2) :

- *le traitement des fumées “post combustion”*, en aval des installations de production. Il s'agit soit d'améliorer les technologies existantes de lavages par solvant employées pour le traitement du gaz naturel en particulier, soit de mettre au point d'autres types de technologies : refroidissement et condensation, membranes de séparation, adsorption. Ces technologies ont l'avantage d'être adaptées aux installations existantes sans modification du procédé de fabrication mais elles doivent fonctionner avec de grands volumes de fumées à basse pression et faible concentration de CO₂ ce qui constitue des conditions peu favorables ;
- *les techniques d'oxycombustion* : ces techniques ne traitent pas directement le problème mais le simplifient. L'idée consiste à utiliser de l'oxygène et non plus de l'air en tant que comburant principal de l'installation. Ceci permet d'élever considérablement la concentration de CO₂ dans les fumées et d'améliorer ainsi sensiblement l'efficacité des techniques appartenant à la première catégorie ;
- *les techniques de “pré-combustion”* qui prévoient le captage du carbone en amont des installations avant toute combustion. On parle aussi de décarbonisation. Il s'agit de transformer le combustible fossile en hydrogène, en isolant au passage le CO₂. Pour cela, le combustible est transformé en gaz de synthèse, constitué par un mélange de CO et d'hydrogène par vaporéformage en présence d'eau ou par oxydation partielle en présence d'oxygène. Puis le CO présent dans le mélange réagit avec l'eau pour former du CO₂ et de l'hydrogène. Le CO₂ est alors séparé de l'hydrogène dans de bonnes conditions et l'hydrogène peut être utilisé pour produire de l'énergie sans émission de CO₂.

Après la phase de captage, il faut pouvoir stocker le CO₂ pendant des durées suffisamment longues pour couvrir au minimum la période pendant laquelle le problème des émissions de gaz à effet de serre risque de demeurer critique. On peut estimer qu'il suffira de dépasser l'ère d'utilisation massive des énergies fossiles, soit deux à trois siècles. Il n'est pas absolument nécessaire de garantir que le dioxyde de carbone sera emprisonné dans le sous-sol “pour toujours” mais il s'agit de constituer des stockages tampons permettant de différer son émission dans l'atmosphère. La question de la durée du stockage constitue une dimension importante de la problématique de la réduction de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère. Cette solution est néanmoins envisagée pour stocker le gaz sur des périodes pouvant atteindre plusieurs milliers d'années.

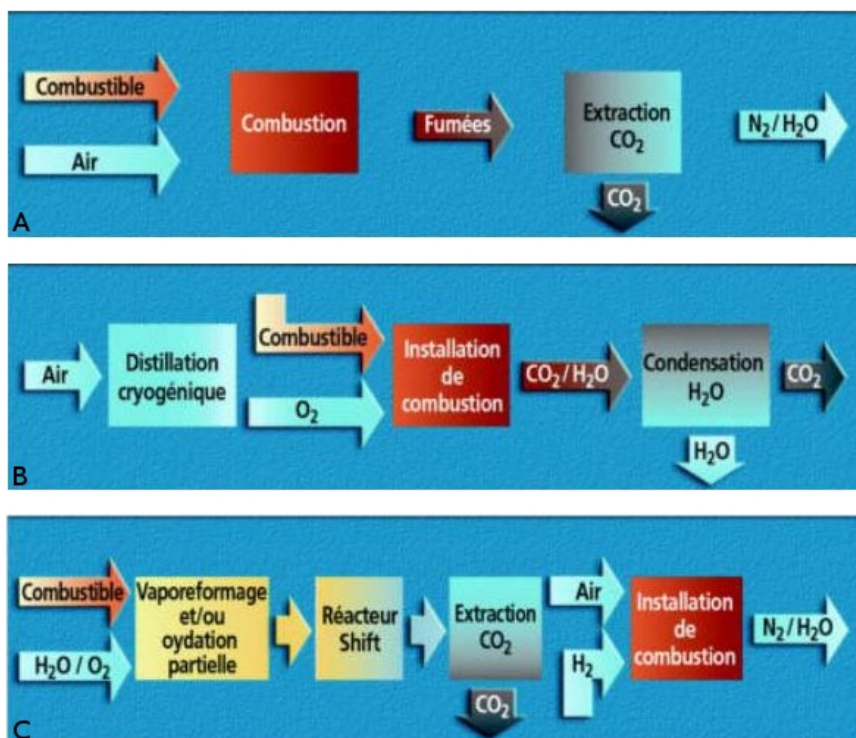


FIG. 1.2 – Schéma des trois catégories de procédés de traitement des gaz pour l'extraction du CO₂. **A** : technique de post-combustion, **B** : technique d'oxycombustion, **C** : technique de pré-combustion. (Schéma issu du Rapport BRGM : la capture et le stockage géologique du CO₂, ADEME (2005))

1.2 Injection de CO₂ à grande échelle

Le stockage géologique pose certes des problèmes complexes, en particulier pour garantir la fiabilité des stockages sur le très long terme et pour apprécier son impact environnemental ; néanmoins, ce mode d'action est prometteur : sa crédibilité s'appuie sur l'existence depuis plusieurs millions d'années de gisements naturels de CO₂ (on en trouve par exemple dans le sud de la France). Elle est renforcée par la réalisation d'expériences de démonstration à grande échelle sur plusieurs sites à travers le monde.

Rappelons que le CO₂ devant être stocké au-delà de 800 m de profondeur (afin d'avoir une pression hydrostatique équivalente d'au moins 80 bar), pour que la pression le maintienne à l'état liquide, trois types de stockage géologique sont envisageables (cf. figure 1.3) :

- le stockage dans les aquifères salins profonds, dont les capacités sont estimées à plusieurs milliers de milliards de tonnes ;
- le stockage dans des gisements de pétrole et de gaz naturel épuisés ou en phase de déclin, via l'adaptation d'un procédé déjà largement expérimenté dans l'industrie pétrolière ;
- le stockage dans les veines de charbon des gisements non encore exploités, l'injection pouvant s'accompagner d'une production de méthane valorisable.

Dans les aquifères salins profonds.

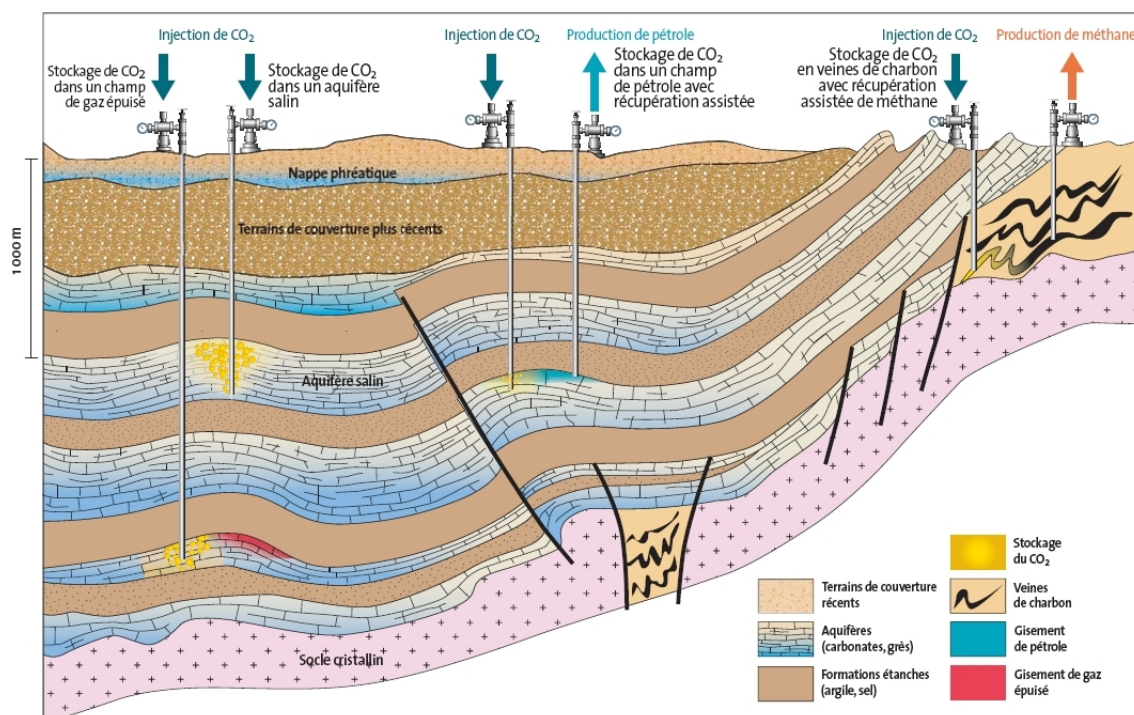


FIG. 1.3 – Les différents réservoirs susceptibles de séquestrer le CO₂. (Schéma issu du Rapport BRGM : La capture et le stockage géologique du CO₂, ADEME (2005))

Ces nappes souterraines d'eau salée sont situées à grandes profondeurs. Elles ne constituent ni une ressource en eau potable, ni en eau d'irrigation. Elles offrent de plus grandes capacités de stockage que les gisements d'hydrocarbures et sont relativement mieux réparties à la surface du globe. Les capacités mondiales de stockage de CO₂ dans ces aquifères profonds seraient de 400 à 10000 milliards de tonnes (d'après GIEC (2005)). La largeur de la fourchette s'explique par une mauvaise connaissance de l'évolution à long terme des plus grands stockages car ces aquifères n'ont été que peu étudiés. Un effort de recherche important doit par conséquent être engagé pour caractériser ces sites et préciser leur comportement à long terme.

Dans les gisements d'hydrocarbures (gaz ou pétrole).

Ceux-ci présentent a priori de nombreux avantages : le milieu géologique est relativement bien connu, son étanchéité a, d'une certaine manière, déjà été éprouvée et, dans le cas des gisements de pétrole, il est possible de rentabiliser partiellement l'opération d'injection grâce à l'augmentation induite de la production de pétrole. Malheureusement, comme chacun sait, on ne trouve pas de gisements d'hydrocarbures exploités partout à la surface de la planète. Par ailleurs, les volumes de stockage disponibles ne sont pas toujours à la hauteur des besoins de stockage sur le long terme. Les capacités mondiales de stockage seraient de l'ordre de 930 milliards de tonne de CO₂ (d'après GIEC (2005)).

Dans les veines de charbon non exploitables.

Celles-ci présentent des caractéristiques intéressantes en raison de leur capacité à adsorber préférentiellement le CO₂ à la place du méthane naturellement présent dans le charbon. De plus, ce mécanisme de piégeage du CO₂ permet de récupérer et

de valoriser du méthane en surface et de rendre ce procédé plus attrayant économiquement. La capacité mondiale de stockage de CO₂ dans les mines de charbon non exploitables serait de l'ordre de 40 milliards de tonnes (d'après GIEC (2005)) mais elle n'est pas encore garantie. En effet, la faisabilité de cette solution doit être confirmée pour savoir si la faible perméabilité de ce type de formation, bien plus faible que pour les gisements d'hydrocarbures ou les aquifères adaptées au stockage de CO₂, est compatible avec la nécessité d'injecter d'importants volumes de CO₂ sans avoir à multiplier les puits d'injection.

Dans les formations de roches basiques et ultra-basiques

Une autre forme de stockage consiste à piéger le CO₂ sous forme minérale par réaction avec les minéraux des formations géologiques du site d'injection jusqu'à ce que ce gaz soit finalement incorporé dans la matrice solide (voir par exemple Gunter et al. (1996)). Ce mode de stockage par piégeage minéral serait très sûr sur le long terme. Une de ces possibilités est le stockage dans les formations de roches basiques et ultra-basiques qui, en raison de la grande réactivité des dites roches vis à vis du CO₂, de leur relativement bonne distribution à l'échelle mondiale dans des endroits parfois stratégiques (exemple trapps du Deccan couplés à l'essor de l'industrialisation de l'Inde), du faible risque à long terme lié à ce stockage, et de la pertinence d'un mécanisme naturel fondamental.

1.2.1 Expérience de stockage à Sleipner

La première expérience à grande échelle de stockage dans un aquifère salin a été engagée en mer du Nord où, depuis 1996, le groupe pétrolier norvégien Statoil injecte du CO₂ dans un aquifère salin situé sous le fond de la Mer du Nord (voir Baklid et al. (1996)). Le gaz naturel exploité est essentiellement constitué de méthane mais contient aussi de 4 à 10% de CO₂. Pour respecter les critères de vente, le gaz naturel doit être traité pour diminuer sa teneur en gaz carbonique à 2,5%. Cette opération est réalisée en offshore. Le gaz naturel produit est acheminé sur une autre plate-forme pour en extraire le CO₂ (procédé d'absorption par des amines). Ce dernier est alors directement injecté dans le plus grand aquifère salin local, à près de 1000 mètres de profondeur, dans la formation gréseuse d'âge Mio-Pliocène d'Utsira (cf. figure 1.4). Chaque année un million de tonnes de CO₂ est enfoui dans le sous-sol marin, au lieu d'être rejeté dans l'atmosphère comme cela se pratique habituellement. Les frais d'injection sont compensés par l'existence en Norvège d'une taxe sur les émissions de CO₂ offshore (50 \$ par tonne de CO₂ émis lorsqu'a démarré le projet, 38 \$ par la suite).

Des études sont menées pour connaître le devenir du gaz réinjecté dans cette formation perméable et son impact sur les minéraux des roches hôtes à long terme (cf. figure 1.5). Les signaux géophysiques montrent sa présence dans l'aquifère, mais les données sont aujourd'hui insuffisantes pour évaluer quantitativement son devenir dans le temps et dans l'espace.

La présence de fines couches d'argile schisteuse a radicalement affecté la distribution du CO₂ dans le réservoir. Celui-ci a migré latéralement sur des centaines de mètres au-dessous de l'argile.

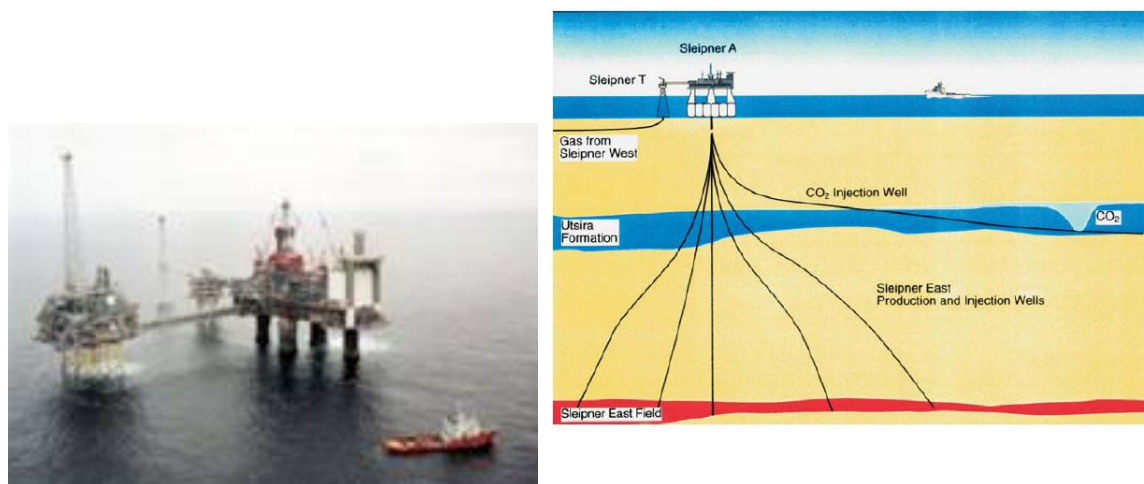


FIG. 1.4 – A gauche : Photographie de la plate-forme à Sleipner en mer du Nord où du CO₂ est injecté dans un aquifère profond. A droite : Localisation et schéma illustrant la réinjection de CO₂ à Sleipner (Mer du Nord). (Opérateur pétrolier Statoil, projet européen SACS). Injection de CO₂ dans l'aquifère salé de Utsira, d'après Baklid et al. (1996)

Les expériences de géochimie ont montré que le sable dans la formation d'Utsira a une réaction limitée avec le CO₂ (voir Zweigel and Gale (2000)). La plupart des réactions se sont produites avec les phases carbonatées, mais celles-ci étaient en proportion très faible (environ 3%). D'après les premières études réalisées sur Utsira, il semble que le piégeage minéralogique du CO₂ ne soit pas très efficace ou tout au moins que celui-ci ne soit pas très significatif.

1.2.2 Récupération assistée de pétrole à Weyburn

D'autres projets sont en cours de réalisation à travers le monde. Parmi eux, celui de la compagnie PanCanadian (aujourd'hui, EnCana) qui consiste en l'injection de CO₂ produit par une centrale thermique située dans l'État du Dakota aux États-Unis depuis 2000. Ce projet a pour double objectif la récupération assistée de l'huile restant dans le gisement de Weyburn, et la séquestration du gaz. Plus largement, le bassin d'Alberta au Canada est très concerné par les déchets gazeux, car nombre de gisements de gaz y contiennent du CO₂ et/ou du H₂S. Ainsi, on s'intéresse aussi à la réinjection de H₂S, qui n'est pas un gaz à effet de serre mais un gaz acide sous-produit de l'extraction pétrolière et sans débouché économique suffisant.

En janvier 2001, un programme de recherche international a démarré sous l'égide de l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE), baptisé AIE Weyburn CO₂ Monitoring and Storage Project. Son but : tirer parti de cette opération industrielle pour étudier le stockage géologique du CO₂ dans un réservoir pétrolier et examiner comment concilier récupération de pétrole et stockage à long terme. Il est prévu d'injecter 1,8 millions de tonnes de CO₂ par an pendant 15 ans, ce qui permettra de stocker définitivement 20 millions de tonnes de CO₂ tout en produisant 130 millions de barils. L'enjeu est considérable : l'expérience acquise dans ce domaine sera déterminante pour l'avenir

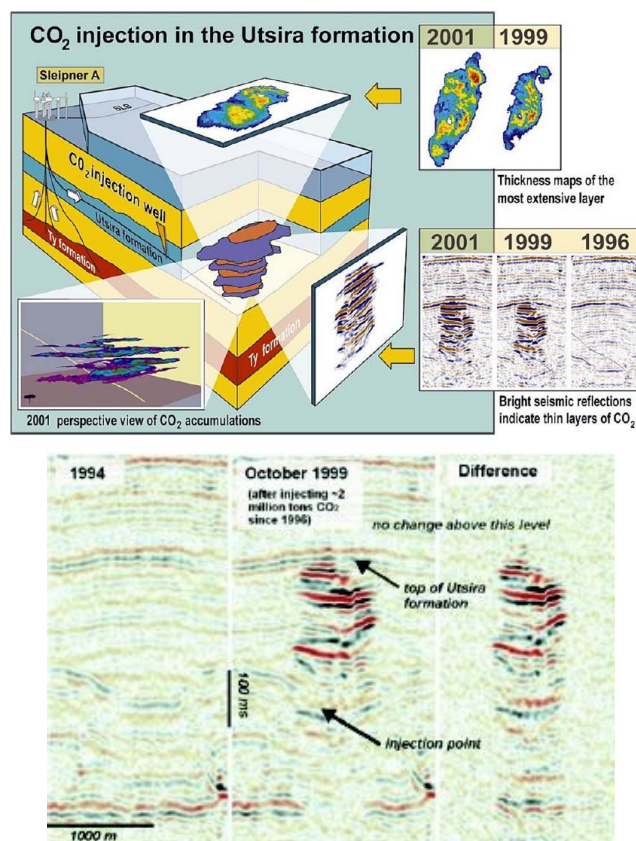


FIG. 1.5 – Position du point d'injection du CO₂ à Sleipner et résultats des différentes enquêtes sismiques répétées, d'après Baklid et al. (1996).

du stockage géologique dans les réservoirs d'hydrocarbures.

1.2.3 Projet complet de captage et injection à Lacq

La sté Total a annoncé un projet pilote de captage-stockage géologique de CO₂ dans la région de Lacq (captage par oxycombustion dans l'usine de Lacq et injection dans le gisement de gaz déplété de Rousse à 30 km de là). Le coût du projet est de 50 millions d'euros.

L'injection de CO₂ est prévue début 2009 dans le réservoir dolomitique fracturé de la Dolomie de Mano, d'âge jurassique supérieur. Ce réservoir situé à 4500 m de profondeur a produit pendant 35 ans du gaz (méthane principalement) en passant d'une pression initial de 480 bars à une pression d'environ 30 bars. La température y est de 150 °C. Il est prévu d'y injecter jusqu'à 120 000 tonnes de CO₂ en deux ans.

1.2.4 Autres exemples de sites de stockage géologique

Voici une liste non exhaustive d'exemples de site "pilote" de stockage géologique du CO₂ (cf. figure 1.7) :

- K12B (mer du Nord hollandaise) : le CO₂ émis par l'exploitation de ce gisement off-shore est directement réinjecté dans le sous-sol du site. Ce gisement est

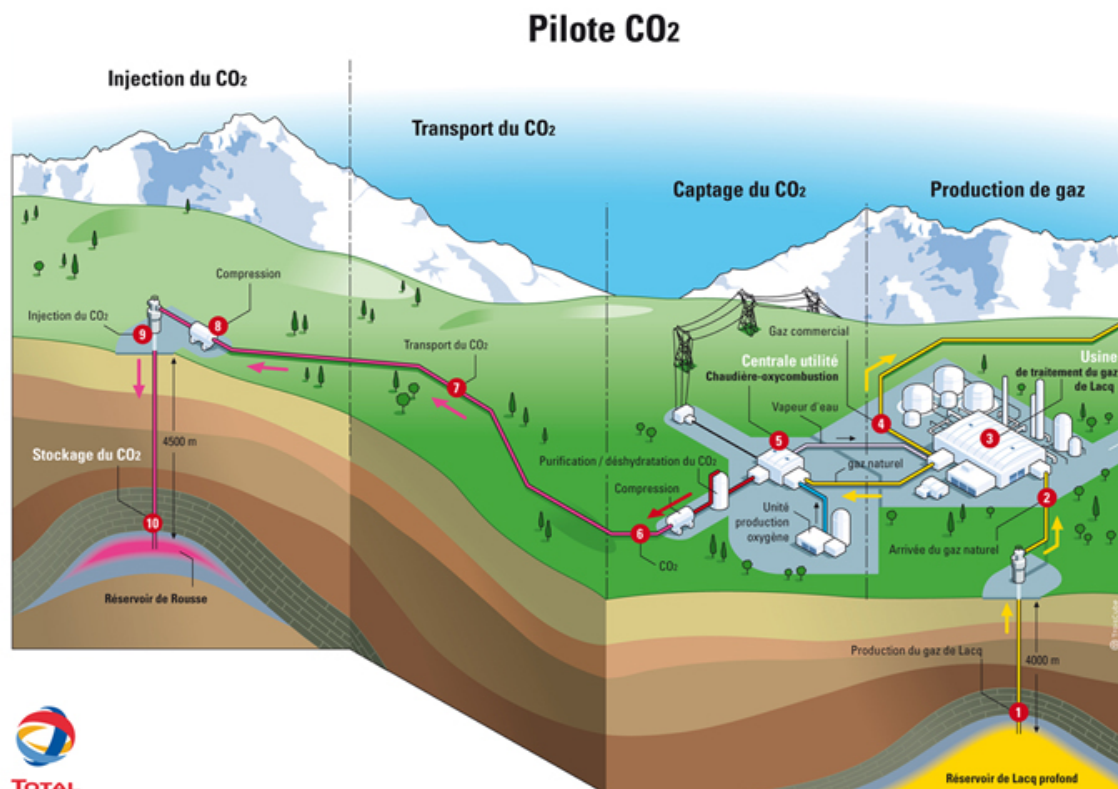


FIG. 1.6 – Chaîne complète de séquestration géologique de CO₂ à Lacq, depuis l’oxycombustion, la déshydratation, le transport par pipeline vers Rousse (40 km) et l’injection.

exploité par Proned, filiale de Gaz de France.

- Snohvit (Norvège) : sur le gisement de gaz naturel off-shore de Snohvit (le CO₂ est séparé du gaz extrait et réinjecté dans le sous-sol sur le site).
- Casablanca (Espagne) : ce gisement de pétrole off-shore n’est plus exploité. Du CO₂ d’origine industrielle y est injecté pour être stocké.
- Lindach (Autriche) : le gisement de gaz on-shore de Lindach est situé à 500 m de profondeur. Il reçoit du CO₂ d’origine industrielle qui y est stocké.
- Otway Basin (Australie) : Projet CO₂CRC. Ils injectent du CO₂ à 2000 m de profondeur depuis avril 2008. L’objectif étant pour le moment d’y injecter 100 000 tonnes.

1.3 Les questions encore en suspend

Dissous dans les saumures naturelles du sous-sol, le dioxyde de carbone est susceptible d’entraîner des réactions avec les minéraux. Un des principaux objectifs est de passer en revue les effets possibles de ces interactions : effets bénéfiques dans le cas où la capacité de séquestration offerte par la roche hôte se trouve augmentée (concept de “piégeage minéralogique”) ; effets pervers, en revanche, si les réactions minérales sont une cause d’endommagement du réservoir (cimentation : risque pour l’injecti-

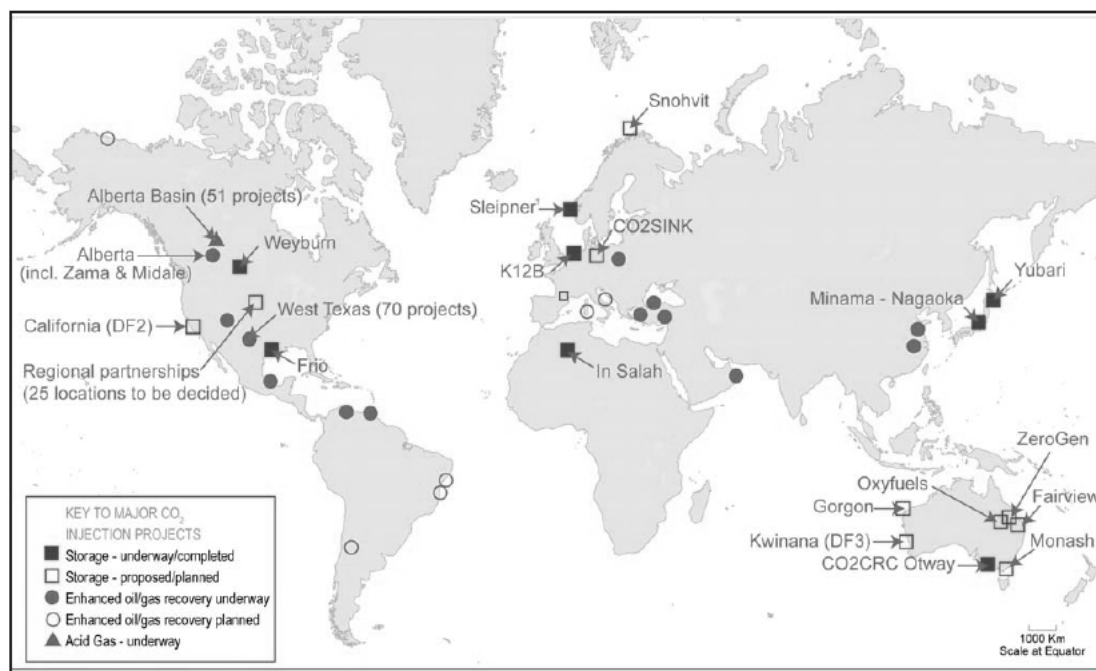


FIG. 1.7 – Ensemble des projets de stockage géologique du CO₂

tivité ou dissolutions : risques de tassement), ou même d'altération de la couverture (dissolutions dans la matrice ou les fractures : risque pour la tenue mécanique, pour l'étanchéité, et donc pour la sûreté).

Le concept de “piégeage minéralogique”

L'un des mécanismes permettant un piégeage durable du CO₂ est l'incorporation minérale de cette molécule par précipitation au sein de minéraux carbonatés. La formation de carbonates est possible dans la mesure où la roche hôte du gaz contient certains minéraux “précurseurs”, solubles en présence de la saumure enrichie en CO₂ dissous, et capables d'apporter des espèces ioniques (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ ...) aptes à se recombinaison avec le bicarbonate. Bien sûr, il faut aussi que la précipitation des carbonates soit thermodynamiquement et cinétiquement possible.

Ce concept de piégeage minéral a été formulé par Bachu et al. (1994), puis discuté par plusieurs chercheurs canadiens. Il semble s'agir d'un mécanisme dont les conséquences seraient appréciables dès lors qu'un hydrodynamisme régional significatif - ou tout autre mécanisme efficace de transfert à l'échelle régionale - permet de transporter le CO₂ dissous et de le mettre en contact avec un volume important de roche réactive. Par ailleurs, Gunter et al. (1996) ont montré que ce genre de mécanisme est plus efficace dans les aquifères silico-clastiques que dans les aquifères carbonatés. En France, plusieurs chercheurs ont travaillé sur cette thématique au sein du projet ANR Géocarbonate-Carbonatation.

Les risques d'endommagement pétrophysique

Si les interactions entre la saumure enrichie en CO₂ et la matrice rocheuse mettent en jeu la formation de minéraux caractérisés par une forte réactivité - autrement dit, par une cinétique de précipitation rapide - alors il existe un risque de voir, à court terme (c.à.d. pendant les opérations d'injection), la formation hôte localement obturée par des ciments, avec des conséquences fâcheuses pour l'injectivité. Typiquement, ce risque doit être envisagé avec la calcite, comme l'ont prouvé des expériences de laboratoire (Svec and Grigg (2001)).

Un second type d'endommagement est possible, par dissolution massive des grains et diminution sensible de la tenue mécanique, qu'il s'agisse du réservoir ou de la couverture (voir par exemple Le Guen et al. (2007)). Dans ce cas, des zones de faiblesse pourraient se former sur le long terme, permettant aux fluides réactifs de migrer hors du réservoir le long de drains préférentiels, et finalement au gaz piégé de s'échapper vers la surface.

En résumé, un certain nombre de verrous scientifiques et technologiques relatifs au captage et stockage du CO₂ subsistent encore aujourd'hui. Ainsi, dans le domaine du captage, de nombreux travaux sur les matériaux (absorbants, adsorbants, membranes, conditions de pression et de température plus élevées) et sur les procédés sont encore à mener. Dans le domaine du stockage géologique, la modélisation du devenir du CO₂ dans le sous-sol à long terme et la surveillance des sites de stockage (y compris des puits) nécessitent encore des travaux importants. Dans les deux domaines de réelles percées technologiques peuvent encore être obtenues.

Chapitre 2

Écoulement et transport dans les milieux poreux

Nous nous intéressons dans ce chapitre aux milieux poreux géologiques, possibles réservoirs hôtes pour le stockage du CO_2 . Par définition, un milieu poreux est un matériel constitué par une matrice solide et des vides, appelés pores. Le pourcentage de vide d'une roche définit sa porosité totale. Ces vides peuvent être occupés par de l'eau, de l'air ou d'autres fluides. Dans notre étude nous nous intéressons aux milieux saturés c'est-à-dire des milieux dans lesquels tous les vides sont remplis d'une seule phase fluide. La notion de porosité est très importante en hydrogéologie mais n'est pas une condition suffisante à l'écoulement d'un fluide. C'est l'interconnexion des pores ainsi que les relations fluides-solide qui définiront la circulation du fluide ; on parle alors de perméabilité du milieu poreux.

Dans ce chapitre, des définitions élémentaires nécessaires à la compréhension des écoulements dans les milieux poreux seront abordées. En particulier, la loi de Darcy sera introduite en rappelant ses conditions d'utilisations, puis les principaux mécanismes régissant le transport dans les milieux poreux seront rappelés.

2.1 Paramètres caractérisant un milieu poreux

Par définition, un milieu poreux est un milieu cohésif ou non-cohésif qui présente à l'intérieur une fraction de volume accessible à un fluide (Guyon et al. (2001)). Cette fraction de volume est composée de cavités, fractures ou pores, reliés entre eux par des canaux ou éventuellement isolés. On peut distinguer trois classes de problèmes suivant les phases en présence à l'intérieur des pores :

1. une première classe concerne le transport de particules solides qui est important dans les problèmes de filtration à la surface ou dans le volume d'un filtre. Il conduit en général à une modification au cours du temps des propriétés hydrodynamiques du milieu ;
2. une deuxième famille de problèmes concerne la situation où plusieurs fluides non miscibles coexistent dans le milieu. Un ensemble de ménisques sépare les différentes phases en présence, et les effets capillaires doivent être pris en compte pour caractériser les écoulements relatifs des différentes phases. Cette situation

se rencontre dans de très nombreux exemples : sols partiellement saturés en eau, mélange eau-huile dans les roches pétrolifères ... ;

3. enfin, les écoulements où le milieu est saturé (c'est à dire complètement rempli) par une seule phase fluide ou encore par un ensemble de fluides miscibles.

Bien que ces trois types de problèmes puissent être rencontrés lors du stockage géologique du CO_2 et en particulier dans un réservoir pétrolier, cette étude s'intéresse particulièrement aux milieux poreux saturés par une seule phase fluide.

2.1.1 Les différents types de porosité

La fraction de volume “vide” occupant un milieu poreux définit une quantité que l'on appelle la **porosité** du milieu poreux et que l'on note généralement ϕ . La porosité est définie par le rapport :

$$\phi = \frac{\text{volume des pores}}{\text{volume total}}. \quad (2.1)$$

Cependant, il est important de différencier la porosité connectée, qui permettra le passage d'un fluide et donc une perméabilité du milieu (cf. section 2.1.4) à la porosité non-connectée. Cette porosité non-connectée peut parfois avoir un rôle important dans les réactions fluide-roche lorsque le transport est dominé par la diffusion (cf. section 2.3.1).

2.1.2 La surface spécifique réactive

Tout comme la porosité, la **surface spécifique** est une propriété géométrique importante du milieu poreux. Elle intervient directement dans la prise en compte de réactions cinétiquement limitées à la surface du solide (dissolution, sorption, ...). Elle intervient aussi dans l'expression des relations entre la géométrie du milieux poreux et l'écoulement : les forces de frottement visqueux entre le fluide et les parois sont d'autant plus grandes que la surface spécifique réactive est importante. La surface spécifique réactive σ_r est généralement définie comme le rapport entre la surface réactive et le volume total de pore (son unité est donc $[\text{L}^{-1}]$, voir Guyon et al. (2001)) :

$$\sigma_r = \frac{\text{surface réactive}}{\text{volume total de pore}}. \quad (2.2)$$

Il est nécessaire de différencier la surface spécifique réactive de la surface spécifique. En effet, la surface spécifique correspond à l'interface totale fluide-roche d'un milieu normalisé par le volume de pore tandis que la surface spécifique réactive ne considère uniquement la surface réagissant avec le fluide en contact. La surface spécifique réactive est un paramètre très compliqué à quantifier notamment dans les milieux naturels où la taille des grains est donnée par une distribution plutôt que par une valeur unique. Pourtant la surface spécifique réactive est un paramètre important pour les modèles de transport réactif, notamment pour la quantification des réactions eau-roche.

Les paramètres tels que la porosité et la surface spécifique réactive sont, dans les modèles classiques, obtenus par moyennage sur un certain **volume élémentaire représentatif (VER)** du matériau. La dimension du VER est au minimum d'une dizaine de tailles de pores pour des matériaux très homogènes. Le VER est beaucoup plus grand, et est même parfois impossible à définir pour des matériaux hétérogènes, ou dont la structure présente une très large gamme d'échelles de longueur caractéristiques. La notion de VER sera expliquée plus en détail dans la section 2.2.2.

2.1.3 La tortuosité

Les propriétés de transport des milieux poreux (écoulement de fluides ou passage de courant électrique en sismique par exemple) font intervenir bien d'autres caractéristiques géométriques que la surface spécifique et la porosité. La topologie du milieu (nombre de pores auquel est relié chacun d'entre eux), la complexité des chemins de passage à travers l'espace des pores, les tailles caractéristiques des pores et des canaux qui les joignent ont également une influence importante.

Pour rendre compte de tels effets, on définit un paramètre τ , appelé **tortuosité**. La tortuosité n'a pas de définition simple et universelle : différentes mesures de tortuosité sont utilisées en géologie, génie civil et chimie pour décrire la résistivité d'un milieu poreux au processus d'advection, diffusion ou encore de conduction. Il existe plusieurs définitions de la tortuosité : comme par exemple la tortuosité géométrique, la tortuosité hydraulique, la tortuosité électrique, la tortuosité de diffusion et dispersion, la tortuosité diélectrique Ces différentes définitions sont discutées dans Ben Clennell (1997). Au cours de ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à la tortuosité géométrique et hydraulique, définies ci-après.

La tortuosité géométrique

La définition de la tortuosité la plus basique est la tortuosité du chemin d'écoulement τ . Il s'agit du rapport entre la longueur du chemin d'écoulement tortueux l_e et la longueur en ligne droite, l , dans le sens de l'écoulement (cf. figure 2.1 (a), Adler (1992)).

La tortuosité hydraulique

Selon Carman (1937), la définition de la tortuosité hydraulique diffère de la tortuosité géométrique par les définitions des longueurs des chemins d'écoulement. Toujours selon Carman (1937), la tortuosité hydraulique prend en compte la longueur effective du chemin d'écoulement emprunté par le fluide l_{eh} et non le chemin le plus court l_{eg} (cf. Figure 2.1 (b)). D'autre part, les milieux naturels possèdent en général une anisotropie élevée qu'il faut considérer lors de la détermination de la tortuosité (cf. figure 2.1 (c)).

2.1.4 La perméabilité

La **perméabilité** k est un paramètre important dans plusieurs domaines de recherche ; elle intéresse les mécaniciens des sols, les hydrogéologues, les géochimistes

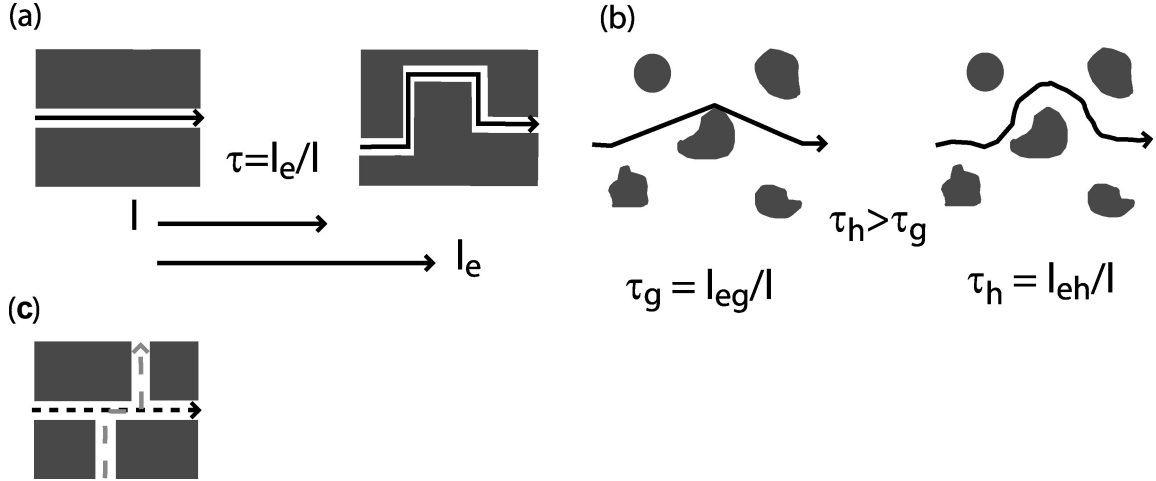


FIG. 2.1 – (a) : schéma explicatif de la tortuosité géométrique : rapport entre la longueur du chemin d'écoulement tortueux l_e et la longueur en ligne droite, l , dans le sens de l'écoulement. (b) : schéma explicatif de la tortuosité hydraulique. (c) : schéma explicatif de l'anisotropie.

.... On peut rencontrer la notion de perméabilité relative ou intrinsèque, conductivité hydraulique ou coefficient de perméabilité et par suite plusieurs formules de calcul et différentes unités correspondantes. Dans ce mémoire, c'est la notion de perméabilité intrinsèque qui est utilisée. Par définition, la perméabilité intrinsèque est la propriété d'un corps poreux de se laisser traverser par les fluides indépendamment des caractéristiques de celui-ci (voir par exemple Guyon et al. (2001)). Cette constante, caractéristique d'un milieu poreux, est liée à la forme des grains et à la porosité cinématique (communication entre les pores). Elle n'est définie qu'à l'échelle macroscopique (ou d'un VER), sa formule est déduite de la **loi de Darcy** (cf. §2.2.3) et sa dimension est celle d'une surface [L^2], (de Marsily (1986)). Une unité courante, et retenue ici dans ce mémoire, est le darcy ($1D = 1 (\mu m)^2$), bien adapté aux ordres de grandeur de perméabilité des milieux naturels.

Les relations entre les différentes grandeurs présentées ci-avant (ϕ, S_s, k) seront développées dans la section 2.2.3. D'autres grandeurs macroscopiques sont aussi utilisées dans l'étude des milieux poreux telles que la perméabilité des hydrogéologues, le coefficient de diffusion effectif, la dispersivité. Cependant, bien qu'elles soient liées à la géométrie des pores, ces grandeurs ne décrivent pas directement le milieu poreux ; elles font référence à des propriétés d'écoulement de fluide ou de transport réactif et seront introduites plus loin, lorsque ces phénomènes seront abordés.

2.2 Établissement des équations de l'écoulement

L'écoulement d'un fluide à l'intérieur d'un milieu poreux est *a priori* complexe du fait de la structure diphasique du matériau traversé par le fluide. Cependant en règle générale, dans les milieux poreux naturels, la complexité du problème peut notablement diminuer car les écoulements se déroulent à des vitesses faibles et donc

à des **nombre de Reynolds** très petits. Ces écoulements sont stationnaires et, par conséquent, les gradients de pression sont proportionnels à la vitesse d'écoulement dans les pores. Le régime est dit laminaire. Pour mieux comprendre les phénomènes d'écoulements dans les milieux poreux, il est nécessaire d'établir dans un premier temps l'équation de continuité en milieu poreux. Cette équation exprime simplement que, dans un volume fermé fixe, la variation de la masse de fluide contenu dans l'unité de temps est égale à la somme algébrique des flux massiques traversant la surface du volume considéré. C'est donc le principe fondamental de conservation de la matière, le "rien ne se perd, rien ne se crée tout se transforme" de Lavoisier.

2.2.1 Écoulement - Nombre de Reynolds

Dans un écoulement quelconque de fluide, les deux mécanismes (convectif et diffusif) de transport de quantité de mouvement sont simultanément actifs mais, suivant la vitesse et la géométrie de l'écoulement, ils n'auront pas le même ordre de grandeur.

Convection

La quantité de mouvement par unité de volume est proportionnelle à ρU (même si des facteurs géométriques interviennent) et on obtient un ordre de grandeur du flux correspondant en la multipliant par U . Le flux de quantité de mouvement associé à la convection est donc proportionnel à ρU^2 où ρ est la densité du fluide et U une vitesse caractéristique de l'écoulement (par exemple la vitesse moyenne dans la section).

Diffusion

Dans le cas des écoulements parallèles, le flux transverse de quantité de mouvement associé à la viscosité est $\eta \partial v_x / \partial y$. Dans le cas général, il reste égal au produit de η par des combinaisons de dérivées premières des composantes de la vitesse et sera de l'ordre de $\eta U / L$. On peut alors former un rapport sans dimension :

$$\frac{\text{flux convectif de la quantité de mouvement}}{\text{flux diffusif de la quantité de mouvement}} \approx \frac{\rho U^2}{\frac{\eta U}{L}} = \frac{UL}{\nu} =: Re, \quad (2.3)$$

avec η la viscosité dynamique et L une longueur caractéristique. Ce rapport définit le **nombre de Reynolds** qui caractérise l'importance relative du transport de quantité de mouvement par convection et par diffusion visqueuse. Il est également utile de considérer le nombre de Reynolds comme le rapport entre les temps caractéristiques de transport par diffusion et convection sur des distances de l'ordre de L . Comme ν représente la diffusivité de la quantité de mouvement, le temps caractéristique de diffusion sur une distance de l'ordre de L est, comme pour les autres processus diffusifs, de l'ordre de L^2/ν . Le temps caractéristique de convection est de l'ordre de L/U (temps de parcours de la distance L à la vitesse U de l'écoulement). D'où un rapport des deux temps caractéristiques :

$$\frac{\text{temps caractéristique de diffusion}}{\text{temps caractéristique de convection}} = \frac{UL}{\nu} =: Re. \quad (2.4)$$

Dans un écoulement à petit nombre de Reynolds, les forces visqueuses et le transport diffusif associé sont dominants. Le profil d'écoulement résulte d'un équilibre entre les forces de frottement visqueux et les gradients de pression. Conformément à l'expression de Re , ces écoulements seront observés aux basses vitesses, et/ou dans des systèmes de très petite taille, ou encore pour des fluides très visqueux dans lesquels les forces de frottements entre couches sont importantes.

Dans la plupart des cas pratiques, la taille des pores est assez faible et les écoulements assez lents pour que la condition de petites valeurs du nombre de Reynolds soit satisfaite. Dans ces conditions, le régime d'écoulement est laminaire ce qui permet d'introduire la définition de vitesse moyenne d'écoulement et la loi de Poiseuille.

2.2.2 Théorie de la continuité

Dans les milieux poreux naturels, la structure poreuse est assez compliquée et sa description à l'échelle du pore est particulièrement difficile voire impossible. Il est donc nécessaire de définir des paramètres macroscopiques, par exemple la porosité, la perméabilité, etc.

Sur la figure 2.2, on observe des fluctuations importantes de la porosité lorsque les mesures sont effectuées sur des volumes considérés "petits" en rapport avec les variations microscopiques. On constate également que pour des volumes un peu plus importants, il existe un volume élémentaire représentatif (VER) bien défini.

Les milieux poreux naturels sont caractérisés par une extrême complexité de la distribution des pores, irrégulière, aussi bien en forme qu'en taille. Ainsi même s'il est possible en théorie de décrire ce système à l'échelle du pore, du fait de cette forte hétérogénéité, une telle description se révèle vite utopiste lorsque la taille du système augmente et que de plus en plus de volumes poreux sont mis en jeu. Par conséquent, il est nécessaire d'approximer le système par un autre plus facile à utiliser.

Les propriétés physiques caractéristiques du milieu poreux peuvent être définies à l'aide de la notion de volume élémentaire représentatif (VER) ou théorie de la continuité. Dans cette théorie le système physique réel discret est remplacé par un système continu dans lequel les propriétés physiques le décrivant varient continuellement dans l'espace. La théorie de la continuité repose sur l'hypothèse qu'un système physique réel peut être approximé par un système dans lequel les variations dans l'espace des propriétés étudiées sont suffisamment lisses pour permettre l'utilisation de calculs différentiels permettant de décrire les processus s'y déroulant. L'intérêt est ainsi de pouvoir formuler les changements dans le système en terme d'équations aux dérivées partielles.

Dans la représentation continue du milieu poreux, les variables physiques décrivant le milieu, discontinues à l'échelle microscopique, sont remplacées par des fonctions continues à l'échelle macroscopique. La valeur de chaque variable physique affectée à un point de l'espace des phases est obtenue en moyennant la propriété physique vraie sur un volume élémentaire représentatif (VER). La caractéristique essentielle d'un VER est qu'il correspond localement aux propriétés du système. Les dimensions du VER sont généralement grandes par rapport à la taille du grain, pour pouvoir définir une propriété moyenne globale avec l'assurance d'une fluctuation négligeable d'un pore à l'autre, mais petites par rapport à la longueur caractéristique sur laquelle

les quantités considérées varient.

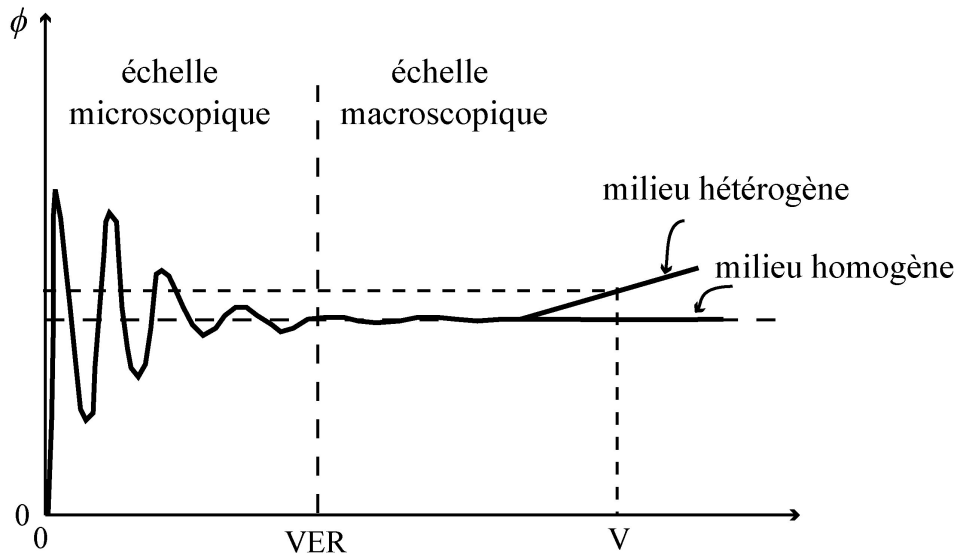


FIG. 2.2 – Variation qualitative de la mesure de porosité avec la variation de la taille du VER (Volume élémentaire représentatif).

On montre, en mécanique et thermodynamique des fluides, que tout problème d'écoulement de fluide newtonien¹ se ramène à la détermination de six inconnues (de Marsily (1986)) :

- ρ la masse volumique du fluide, $[ML^{-3}]$,
- p la pression, $[ML^{-1}T^{-2}]$,
- T la température,
- ux, uy, uz les composantes du champ de vitesse u , inconnues elles-mêmes fonction du temps t et des coordonnées du point de l'espace.

Il est possible d'exprimer ces six inconnues en fonction des variables spatio-temporelles x^i et t en établissant l'équation de continuité, les trois équations de Navier-Stokes (une pour chaque direction de x^i), l'équation de la chaleur (transport conductif et convectif de la chaleur par le fluide) et l'équation d'état du fluide donnant sa masse volumique ρ en fonction de la pression et de la température. En milieux poreux, le problème est souvent simplifié en constatant que l'extrême division du milieu poreux et son énorme capacité calorifique font que les écoulements y sont en pratique toujours isothermes. L'inconnue température disparaît donc, et l'équation de la chaleur n'est plus nécessaire ; seules les équations suivantes composent le système.

¹Un fluide newtonien est un fluide isotrope, dont les propriétés (et donc la pression) ne dépendent que des variables d'état ρ et T et dont le tenseur de viscosité est une forme linéaire du gradient de vitesse.

Équation d'état isotherme du fluide

L'équation d'état isotherme du fluide s'écrit :

$$\rho = \rho_0 e^{\beta(p-p_0)}, \quad (2.5)$$

avec β le coefficient de compressibilité du fluide, $[M^{-1}LT^2]$.

Équation de continuité

En toute généralité, l'équation, qui exprime la conservation de la matière, s'écrit :

$$\text{div}(\rho \vec{u}) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \quad (2.6)$$

Équation de Navier-Stokes

L'équation de Navier-Stokes, qui décrit le mouvement d'un fluide newtonien visqueux incompressible est :

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho(\vec{u} \cdot \vec{\text{grad}}) \bullet \vec{u} = \rho \vec{f} - \vec{\text{grad}} p + \eta \Delta \vec{u}, \quad (2.7)$$

avec η la viscosité dynamique, $[ML^{-1}T^{-1}]$ et \vec{f} la composante des forces à distance par unité de masse : par exemple la gravité, $[LT^{-2}]$.

En théorie, ces quatre équations permettent de résoudre tout problème d'écoulement de fluide newtonien, compressible ou non. Cela est dû, en particulier, à la présence d'un terme non linéaire convectif $\rho(\vec{u} \cdot \vec{\text{grad}}) \bullet \vec{u}$ qui traduit l'exploration des variations spatiales du champ de vitesse par les particules de fluide. Cependant, aux très faibles vitesses d'écoulement, comme dans les milieux poreux, ce terme est négligeable devant la composante $\eta \Delta \vec{u}$ représentant les forces de frottements visqueux. Les écoulements à faible nombre de Reynolds, comme dans nos expériences, vérifient ainsi une équation de mouvement linéaire ou **équation de Stokes**. En pratique, l'application des lois de Stokes est difficile, la géométrie des pores étant en général mal connue. On lui substituera donc de préférence la loi expérimentale de Darcy, présentée ci-après (équation 2.8).

2.2.3 Loi de Darcy

Dans les milieux poreux, pour lesquels l'espace des pores est entièrement rempli d'un seul fluide supposé newtonien et incompressible, l'écoulement se fait à une vitesse assez faible pour que le nombre de Reynolds, défini à partir de la taille des pores et de la vitesse locale, soit très inférieur à l'unité. Dans ces conditions, en écoulement stationnaire, les gradients de pression sont proportionnels à la vitesse moyenne d'écoulement dans les pores (loi de Poiseuille appliquée à chaque pore). Cette relation de proportionnalité, valable pour tous les pores individuellement, se conserve si on moyenne le débit et les gradients de pression sur un volume grand devant la taille des pores. Pour un échantillon homogène de longueur L et de section S constante, et pour un gradient de pression parallèle à la longueur ΔP , le débit volumique Q vérifie :

$$Q = \frac{k}{\eta} S \frac{\Delta P}{L} \quad (2.8)$$

où k est la perméabilité intrinsèque du milieu poreux qui ne dépend que de la géométrie du milieu. Cette expression est la **loi de Darcy** qui a été obtenue au milieu du 19ème siècle par une série d'expériences devenues célèbres (Darcy (1856)).

Il est à noter que cette loi est très générale et a été vérifiée à de nombreuses reprises sur différents types de milieux. Il existe cependant des limites à cette loi, en particulier pour les fortes vitesses, pour les très faibles perméabilités ou en cas d'interactions électrostatiques entre les ions du fluide et les parois du solide (voir par exemple de Marsily (1986)).

Si on divise le débit par la section S , on obtient une vitesse, U , dite vitesse de Darcy ou vitesse de filtration, correspondant à une vitesse fictive puisqu'elle suppose que toute la surface, y compris la matrice, participe à l'écoulement. La vitesse réelle moyenne du fluide, u , vitesse moyenne de pore, est égale à la vitesse de Darcy divisée par la porosité cinématique.

2.3 Le transport dans les milieux poreux hétérogènes

Les processus qui régissent l'écoulement de l'eau dans les milieux poreux sont maintenant connus ; cette partie va se focaliser sur le transport d'éléments conservatifs en solution. Le champ de cette étude est donc restreint au déplacement des ions ou espèces complexes en solution, étant exclue toute réaction de complexation, de sorption, de dissolution ou de précipitation. Le chapitre suivant détaillera les processus réactionnels chimiques avant de revenir au chapitre 4 sur le couplage chimie/transport et en particulier le transport d'espèces réactives.

2.3.1 Équation du transport

Trois mécanismes principaux de premier ordre régissent la migration des éléments en solution (de Marsily (1986)) : l'advection, la diffusion moléculaire et la dispersion.

Advection (ou convection)

L'entraînement des éléments en solution par le fluide qui se déplace est le phénomène le plus intuitif de déplacement. L'équation de transport par advection pure dans un milieu monodimensionnel à vitesse constante est la suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u_x \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (2.9)$$

où U_x est la vitesse moyenne du fluide. Sur la figure 2.3, la courbe en noir représente l'effet de l'advection pure sur la répartition spatiale du panache. La forme du panache n'est pas modifiée et les éléments injectés avancent à la même vitesse que celle du fluide.

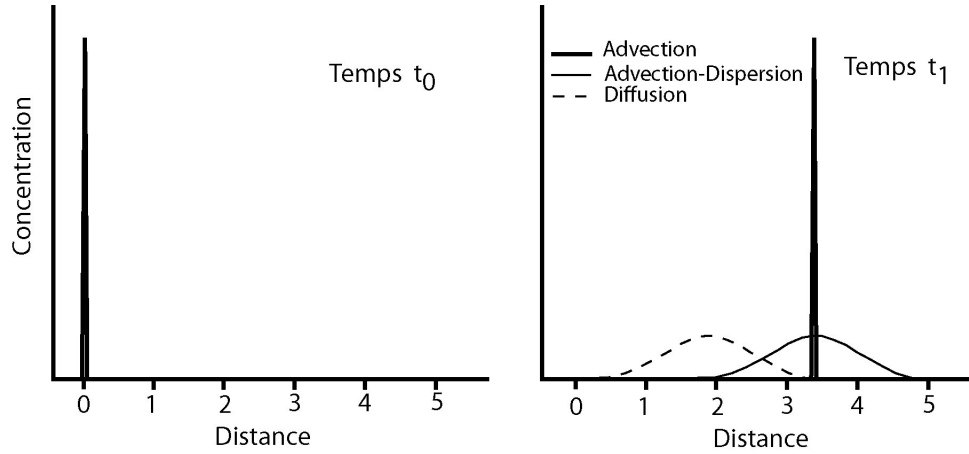


FIG. 2.3 – Effet des principaux processus de transport sur la répartition spatiale d'un panache à un temps donné

Dispersion cinématique

Du fait de la microstructure du milieu, la vitesse du fluide varie en magnitude et en direction au sein du milieu poreux. Cette variation des vitesses entraîne une dilution du soluté, appelée dispersion cinématique. Il existe différents facteurs entraînant une dispersion du panache à l'échelle du pore. Premièrement, la friction due à la viscosité du fluide entraîne une hétérogénéité intrinsèque des vitesses à l'intérieur d'un pore : la vitesse est maximale au milieu du pore et minimale le long des parois. Une molécule se déplaçant près des parois du pore sera ralentie par friction, alors qu'une autre se trouvant au centre du pore rencontrera moins de résistance. Deuxièmement, à cause de la grande variation des dimensions et longueurs de pores, la vitesse moyenne de propagation varie d'un pore à l'autre. De plus, le véritable mouvement des particules de fluide est un chemin en “zigzag” (cf. §2.1.3). Par conséquent certaines particules de fluide vont parcourir un plus long chemin pour une même distance linéaire. Enfin, s'ajoutent à cela les effets des fluctuations des lignes de courants autour de la direction moyenne d'écoulement.

Ainsi, du fait du mélange causé par la variabilité associée au mouvement de l'eau dans le milieu, les groupes de particules sont continûment séparés pendant la circulation du fluide. Il en résulte qu'un traceur s'étale longitudinalement et transversalement autour du front advectif (convectif) pur. Des études en laboratoire ont montré que ces mécanismes peuvent également être décrits par la **loi de Fick**. Le coefficient de dispersion s'exprime sous une forme tensorielle, symétrique, de second ordre $\overline{\overline{D'}}$.

$$\overline{\overline{D'}} = \begin{vmatrix} D'_{//} & 0 & 0 \\ 0 & D'_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & D'_{\perp} \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

Les directions principales du tenseur sont liées à l'écoulement. On définit ainsi $D'_{//}$ le coefficient de dispersion longitudinal, dans le sens de l'écoulement, et D'_{\perp} , le coefficient de dispersion transversal, dans les deux directions perpendiculaires à l'écoulement. Scheidegger (1961) a établi que la dispersion cinématique est propor-

tionnelle au module de la vitesse linéaire de Darcy, U . Il est alors possible d'expliciter les coefficients de dispersion :

$$\begin{aligned} D'_{\parallel} &= \alpha_{\parallel} U; \\ D'_{\perp} &= \alpha_{\perp} U; \end{aligned} \quad (2.11)$$

où α_{\perp} et α_{\parallel} représentent la dispersivité longitudinale et transversale respectivement. La dispersivité, comme la conductivité hydraulique, est une propriété caractéristique du milieu poreux mais également du champ de vitesse. Le rapport $(\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp})$ contrôle la forme du panache : plus ce rapport est petit, plus le panache résultant sera large. Les très rares données disponibles dans la littérature sur les relations entre α_{\perp} et α_{\parallel} montrent que le rapport $(\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp})$ varie entre 6 et 20 (Anderson (1979) et Klotz et al. (1980)). Les dispersivités sont supposées constantes car caractéristiques du milieu. Pourtant des études (par exemple Smith and Schwartz (1980) et Gelhar et al. (1979)) ont montré que la dispersivité dépendait de la distribution des hétérogénéités du milieu ainsi que de l'échelle d'observation. Estimer les valeurs de la dispersivité est un problème complexe, ayant fait l'objet de nombreuses études sur le terrain (traçages et essais de pompages) ou de modélisations statistiques ou déterministes (voir par exemple Anderson (1979), Gelhar and Axness (1983), et Dagan (1988)).

Diffusion moléculaire

Contrairement à la dispersion cinématique, la diffusion moléculaire peut se dérouler indépendamment de l'advection. C'est un phénomène physique lié à l'agitation moléculaire. Dans un fluide au repos, le mouvement brownien envoie des particules dans toutes les directions de l'espace. Si la concentration n'est pas homogène, c'est à dire s'il existe un gradient de concentration entre deux points voisins, le point ayant la concentration la plus élevée enverra en moyenne plus de particules dans toutes les directions que l'autre point. La résultante sera donc un transfert de particules des zones à concentration élevée vers les zones à concentration faible selon une loi de Fick classique où le coefficient de diffusion moléculaire traduit la proportionnalité du flux massique au gradient de concentration. Sur la figure 2.3, la courbe en pointillés représente l'effet de la diffusion pure sur la répartition spatiale du panache. Le centre de masse du panache ne bouge pas, le panache reste symétrique mais il s'étale dans le temps. Dans les milieux poreux, la présence des grains ralentit la diffusion car les ions doivent alors suivre des chemins plus longs que dans de l'eau libre. Le coefficient de diffusion moléculaire, dit effectif, d_{eff} tient compte de ce phénomène et est associé au coefficient en eau libre d_0 par la relation suivante :

$$d_{eff} = \phi \frac{d_0}{\tau}. \quad (2.12)$$

En outre, le coefficient dépend de la nature de l'ion, de la température (selon une loi d'Arrhénius), de la pression et de la composition du fluide. Les valeurs de d_0 en eau libre sont bien connues et varient, selon les espèces, de 10^{-10} à 10^{-9} m²/s à 25 °C. Etant données ces valeurs, la diffusion est généralement négligeable par rapport à la dispersion cinématique, sauf lorsque les vitesses d'écoulement sont très faibles.

Dispersion hydrodynamique

Dans la pratique, la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique ne peuvent pas être dissociées. C'est pourquoi elles sont généralement décrites par une équation de convection-diffusion macroscopique unique (généralisation de la loi de diffusion de Fick), avec un coefficient de diffusion commun, \bar{D} regroupant le coefficient de diffusion moléculaire et la dispersion cinématique, appelé coefficient de dispersion hydrodynamique :

$$\begin{aligned} D_{\parallel} &= \alpha_{\parallel} U + d_{eff}, \\ D_{\perp} &= \alpha_{\perp} U + d_{eff}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

La variation de la concentration dans le temps et l'espace due uniquement à la dispersion (au sens large) dans un milieu poreux s'écrit alors :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{\text{dispersion}} = \text{div}(\bar{D} \vec{\text{grad}} C) \quad (2.14)$$

L'équation macroscopique qui a une forme analogue à l'équation de convection-diffusion et qui est valable uniquement pour des milieux poreux homogènes s'écrit donc :

$$\frac{\partial C(\bar{r}, t)}{\partial t} + \bar{U} \bullet \bar{\nabla} C(\bar{r}, t) = D_{\parallel} \nabla_{\parallel}^2 C(\bar{r}, t) + D_{\perp} \nabla_{\perp}^2 C(\bar{r}, t) \quad (2.15)$$

où ∇_{\perp}^2 est le laplacien correspondant à la direction normale à la vitesse moyenne U et ∇_{\parallel}^2 est le laplacien correspondant à la direction du fluide.

La concentration C est ici une concentration macroscopique définie à une échelle bien supérieure à la taille du pore (taille du VER). Cette équation est valide à une échelle macroscopique où les variables (par exemple la perméabilité ou la porosité) sont définies à l'échelle du volume élémentaire représentatif (VER). Comme indiqué dans la section 2.2.2, le VER est le volume minimum pour lequel il est possible de calculer les propriétés du milieu poreux et du fluide percolant de telle manière que les valeurs ne fluctuent pas si on les recalcule sur des volumes plus importants.

Dans notre étude, on s'intéresse à des flux unidirectionnels où initialement la concentration du fluide chargé en CO_2 est distribuée uniformément sur un plan normal à la direction de l'écoulement. Dans ces conditions, l'équation 2.15 peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (2.16)$$

où D_{\parallel} a été remplacé par D , éliminant ainsi le terme correspondant à la dispersion transverse et avec dorénavant C fonction uniquement de $x(t)$.

2.3.2 Advection versus dispersion (à l'échelle macroscopique)

L'importance relative du transport par dispersion et/ou diffusion par rapport au transport par advection est exprimée à l'aide du **nombre de Péclet**, nombre

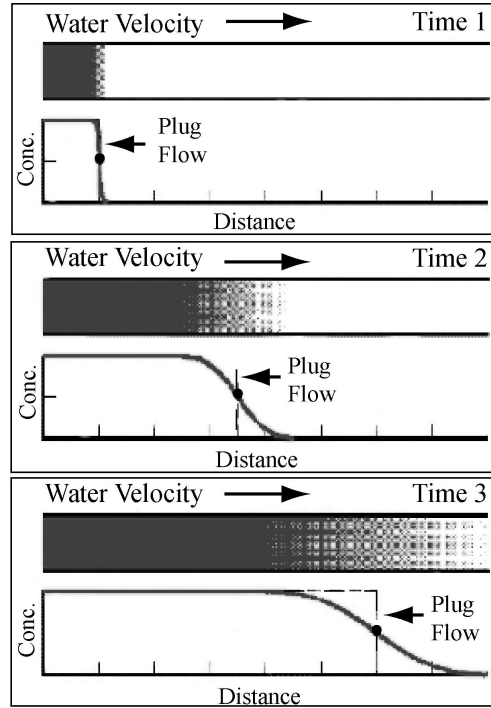


FIG. 2.4 – Effet de la dispersion sur le transport d’une espèce en solution non réactive.

adimensionnel généralement défini par :

$$Pe = \frac{\text{transport par advection}}{\text{transport par dispersion}} = \frac{U L}{D}, \quad (2.17)$$

avec L , longueur caractéristique du transport et U , vitesse de Darcy. Lorsque le nombre de Péclet est nul, l’équation d’advection-dispersion se réduit à une équation de diffusion. A l’inverse, s’il tend vers l’infini, le transport par advection l’emporte sur le transport dû à la dispersion.

2.3.3 Diffusion versus dispersion (à l’échelle macroscopique et microscopique)

De nombreuses expériences ont tenté de déterminer les relations liant le coefficient de dispersion, la distribution de vitesse et le coefficient de diffusion moléculaire. Le nombre de Péclet, noté Pe' déterminé à l’échelle du pore permet d’étudier ces rapports :

$$Pe' = \frac{\text{transport par advection}}{\text{transport par diffusion}} = \frac{u d}{d_0}, \quad (2.18)$$

avec d , diamètre moyen des grains du milieu (ou de pore), u vitesse moyenne advective et d_0 coefficient de diffusion en eau libre.

A l’échelle macroscopique, on définit un nombre de Péclet Pe'' :

$$Pe'' = \frac{\text{transport par advection}}{\text{transport par diffusion}} = \frac{U L}{d_{eff}}, \quad (2.19)$$

avec U la vitesse de Darcy. Pour de faibles nombres de Péclet ($Pe \ll 1$), la diffusion est le processus de transport dominant. Il existe une zone de transition (pour $Pe \approx 1$) pour laquelle la diffusion et la dispersion sont quasiment égales. Pour de grands nombres de Péclet ($Pe \gg 1$), la dispersion cinématique est le processus dominant.

Chapitre 3

Processus réactionnels chimiques

Le contexte géologique, la nature des fluides présents dans le réservoir au moment de l'injection, celle du gaz à injecter (le CO_2 n'est pas toujours seul), et la pression à tout moment, déterminent l'état, la composition et les propriétés des phases à considérer. À l'équilibre, toutes ces propriétés sont prédites par des modèles thermodynamiques, établis pour rendre compte de données expérimentales obtenues sur des systèmes bien définis.

Dans le cas des gisements, pour les conditions du piégeage, ce sont souvent trois phases fluides qui partagent le milieu poreux :

- une phase aqueuse (comprenant bien sûr du CO_2 dissous) ;
- une phase hydrocarbure liquide (avec du CO_2 dissous là aussi) et
- une phase gazeuse, éventuellement super-critique, composée principalement de CO_2 mais aussi d'hydrocarbures et de H_2O vapeur.

Cette étude s'intéresse particulièrement aux interactions CO_2 -eau-roche. En effet, l'eau est le vecteur qui permet au gaz acide (type CO_2) d'interagir avec les minéraux. La section 3.2 consacrée à la mise en solution du gaz acide dans l'eau permet d'aborder un certain nombre de fondements thermodynamiques nécessaires à la représentation, dans les modèles, des mécanismes de transport et de solubilisation du gaz injecté.

3.1 Approche thermodynamique

Cette section a pour objet de faire le point sur les données thermodynamiques et sur les propriétés d'écoulement du CO_2 dans une formation géologique perméable.

Le CO_2 , est soluble dans l'eau salée jusqu'à un certain point. Dans la plupart des situations d'injection, la thermodynamique prédit la co-existence des deux phases :

- une phase aqueuse comprenant beaucoup plus de CO_2 dissous que n'en contenait l'eau naturelle ;
- une phase super-critique composée principalement de CO_2 , mais aussi de vapeur d'eau.

Dans le cas de l'injection de CO_2 , les deux fluides (saumure et CO_2 fluide) sont partiellement miscibles.

Afin de mieux comprendre les processus réactionnels liés à l'injection et à la post-injection de CO_2 , il est nécessaire de différencier de nombreuses zones du réservoir

dans la structure d'accueil, autour du point d'injection.

Autour de la zone d'injection (Zone III sur la figure 3.1), il y a création d'une bulle de gaz. La saumure saturant initialement le milieu poreux possède une saturation égale à sa saturation résiduelle. La présence d'hétérogénéités peut expliquer l'existence de sous-zones à saturation plus importante à cause du phénomène de piégeage capillaire. En quasi-statique, on peut supposer qu'à l'interface entre deux milieux poreux il y a égalité des pressions au sein d'une même phase. Si les courbes de pression capillaire sont différentes, l'égalité des pressions implique un saut de saturation (voir Bertin et al. (1990) et Quintard and Whitaker (1994)). Le panache de gaz se déplace sous l'effet de l'injection et de la poussée d'Archimède, éventuellement aussi de l'écoulement régional si celui-ci existe. Il faut noter toutefois que même un aquifère actif aux enfouissements considérés, ne donnera guère de vitesse de pore supérieure à quelques dizaines de cm par an. Cette influence restera négligeable pendant la période d'injection.

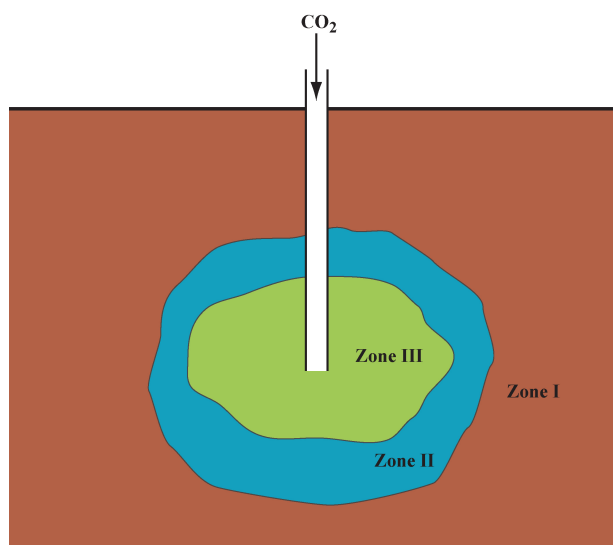


FIG. 3.1 – Zones près du puits d'injection dans le réservoir d'accueil. **Zone I** : la saumure est en écoulement (écoulement induit par l'injection, accompagné éventuellement d'un hydrodynamisme régional), mais sa composition n'est pas affectée par le CO_2 . **Zone II** : front de progression du CO_2 . la saumure est chassée par le CO_2 injecté. La composition de la saumure dans la zone II est modifiée. La saumure reste le composé majoritaire. **Zone III** : la saumure a été chassée partiellement ou totalement par le panache de CO_2 .

À la limite du panache de CO_2 se forme une deuxième zone mobile (Zone II) durant la phase d'injection (sous la poussée d'Archimède, éventuellement accompagnée de l'écoulement régional si celui-ci existe) où la saturation en gaz passe de son maximum à zéro. Dans cette zone, la saumure est chassée par le CO_2 injecté. Suivant les conditions locales (hétérogénéités, propriétés pétrophysiques, vitesses d'écoulement), des instabilités hydrodynamiques peuvent se développer et sensiblement modifier l'extension de la zone. Cette seconde zone s'étend au-delà de la limite correspondant à une saturation en CO_2 égale à zéro à cause de la diffusion du CO_2 dissous dans la

saumure. Cet étalement du front de CO_2 par diffusion est fonction du nombre de Péclet local (rapport entre le transport advectif et le transport diffusif, c.f. équation 2.17 au §2.3.2).

À la fin de l'injection, il est probable que la zone d'injection s'étende du point d'injection à la couverture de la formation hôte. Dès l'arrêt de l'injection, la perturbation de pression tendra à décroître et la bulle de gaz ne se déplacera plus que sous l'effet de l'écoulement régional et de la force d'Archimède, jusqu'à se stabiliser en partie haute de la formation.

La seconde zone n'aura plus la même dynamique qui sera contrôlée par la poussée d'Archimède et l'écoulement régional si celui-ci existe. Il est probable, comme le montrent les travaux de Johnson et al. (2004), que les instabilités qui se seraient formées pendant l'écoulement, disparaissent. Le panache de gaz étant piégé, la diffusion deviendra le mode de transfert dominant pour le CO_2 vers la saumure et de la saumure dans le panache. Dans cette étude, les expériences réalisées sont représentatives des conditions prévues en zone II.

Masse volumique

Connaissant les états de phase, il s'agit maintenant de calculer les masses volumiques des deux phases en équilibre : d'une part une phase aqueuse contenant quelques pour cents molaires de dioxyde de carbone ; d'autre part une phase vapeur constituée principalement de dioxyde avec des traces d'eau. La masse volumique d'une phase ρ sera calculée selon :

$$\rho = \frac{M}{V}, \quad (3.1)$$

où M est la masse molaire de la phase et V son volume molaire. La masse molaire est calculée à partir des fractions molaires de chaque espèce obtenues en utilisant des données d'équilibre :

$$M = \frac{\sum_i X_i \cdot M_i}{\sum_i X_i}. \quad (3.2)$$

Pour la phase liquide aqueuse, c'est l'approche corrélatrice qui est la plus simple d'utilisation. Elle utilise les volumes molaires de l'eau (ou de la saumure) et du dioxyde de carbone. Il est possible d'utiliser en première approximation le volume molaire de l'eau pure (respectivement de la saumure) et le volume molaire à dilution infinie pour le dioxyde en lieu et place des volumes molaires partiels. En ce qui concerne le calcul de la masse volumique d'une saumure de chlorure de sodium, on peut utiliser des corrélations établies dans la littérature ou bien utiliser la relation suivante :

$$\rho_{\text{saumure}} = \sqrt{\frac{1000 + M_{\text{NaCl}} m}{\frac{1000}{\rho_{\text{eau}}} + m V_a}},$$

qui fait intervenir la masse molaire du sel, sa molalité m et le volume molaire apparent du sel V_a . Ce dernier peut être calculé à partir de l'équation de Pitzer (de Hemptinne

and Behar (2000)). Le schéma 3.2 permet de visualiser l'influence du CO_2 sur la densité du fluide.

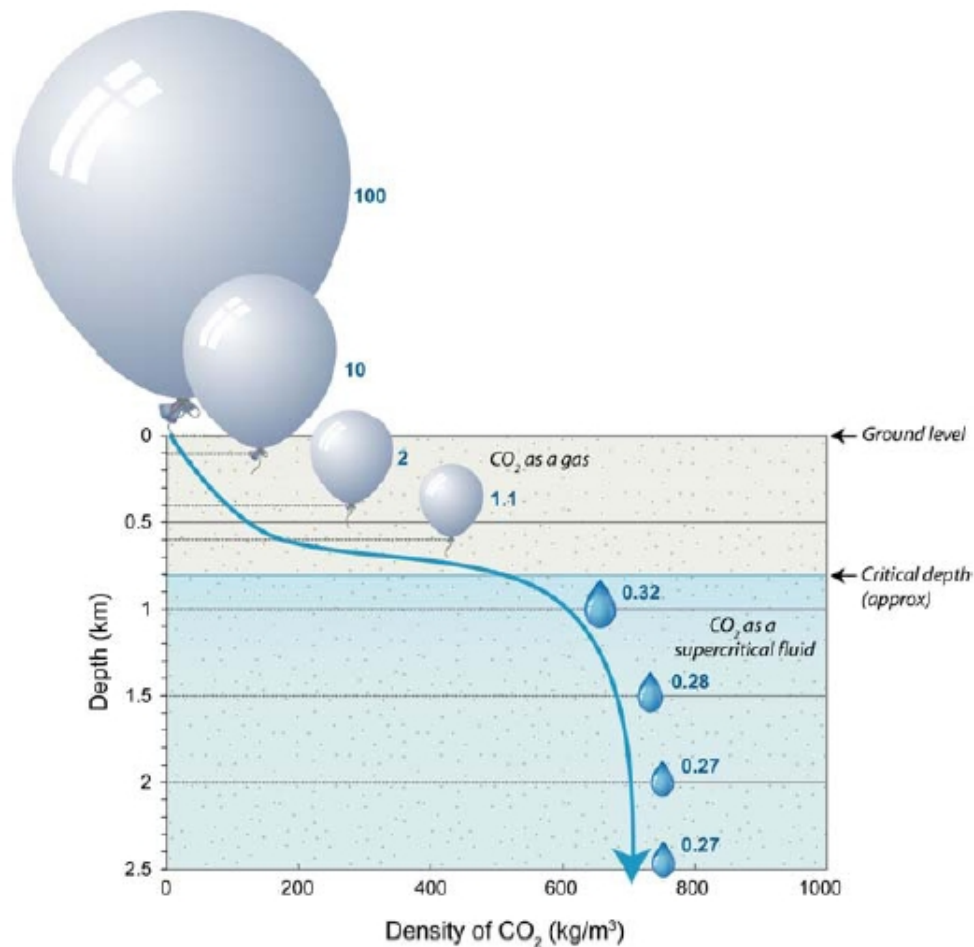


FIG. 3.2 – Schéma représentant la densité du CO_2 en fonction de la profondeur de stockage

Viscosité

Pour les viscosités, très peu d'études ont été réalisées (cf. Chiquet et al. (2007b) et Chiquet et al. (2007a)). Le manque de données conduit à proposer certaines hypothèses telles que :

- la viscosité de la phase vapeur est voisine de celle du dioxyde de carbone pur gazeux ;
- la viscosité de la phase liquide CO_2 est voisine de celle du dioxyde de carbone pur liquide ;
- la viscosité de la phase aqueuse est proche de celle d'une saumure.

Solubilité

La solubilité de CO_2 augmente avec la pression. Elle décroît puis croît avec la température : à pression constante, la solubilité du dioxyde de carbone diminue fortement entre 25 °C et 150 °C pour atteindre un minimum entre 150 °C et 200 °C, et augmenter à nouveau, mais modérément, à plus forte température (Drummond (1981)). En résumé, dans les conditions de stockage géologique, la solubilité du CO_2 diminue, d'une manière générale, avec l'augmentation de la température mais augmente avec la pression. En fonction de la pression et de la température, les mêmes tendances sont observées dans le système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ que pour le système binaire $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Une augmentation de salinité de l'eau diminue la solubilité du dioxyde de carbone de façon significative : ceci se traduit par un effet de "salting-out". Ainsi, à la pression partielle de CO_2 de 1 atm et à 175 °C, la solubilité est égale à 0.00845 mol.kg $_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ dans l'eau pure et est égale à 0.00337 mol.kg $_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ dans une solution aqueuse de NaCl de concentration 6 mol.kg $_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$.

On sait également, qu'à force ionique constante, la solubilité du dioxyde de carbone dans une solution de chlorure de sodium (NaCl) n'est pas exactement la même que celle dans une solution de chlorure de calcium (CaCl_2) ou de chlorure de potassium (KCl) (Yasunishi and Yoshida (1979)). Le système binaire $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ est bien documenté et couvre un large domaine de conditions de température (de 0 à 350°C) et de pression (jusqu'à 3000 bar). Dans la classification de Scott and van Konynenburg (1970), le système binaire eau - dioxyde de carbone est "de type III".

On ne connaît pas précisément la position de l'UCEP (Upper Critical End Point) mais il est proche du point critique du CO_2 pur ; le point le plus proche de l'UCEP est donné par Kuenen and Robson (1899) : 31,05 °C et 73,88 bar ; Todheide and Franck (1963) donnent 31,5 °C et 74 bar. Ce point correspond à la limite basse du domaine P-T de notre étude. Dans le cas des saumures, l'allure des diagrammes de phase sera identique. Cependant la tension de vapeur sera modifiée par l'effet de sel et il en sera de même pour les positions des points critiques.

La solubilité du CO_2 dans les solutions aqueuses de NaCl est relativement bien connue, dans un large domaine de pressions et de températures (figure 3.3 et tableau 3.1, travail de synthèse de Duan and Sun (2003)).

Une fois la solubilité du CO_2 dans la saumure déterminée, pour les conditions de température et pression des expériences présentées dans cet ouvrage, la pression partielle en CO_2 est calculée de la manière suivante :

$$P_{\text{CO}_2} = \alpha_i P \quad (3.3)$$

avec α_i la fraction molaire de CO_2 . Par la suite, la fugacité de CO_2 , f_{CO_2} , peut être calculée via l'équation suivante :

$$f_{\text{CO}_2} = \gamma_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} \quad (3.4)$$

avec γ_{CO_2} le coefficient d'activité du CO_2 qui peut être déterminé à partir du modèle de Debye-Hückel Étendu (modèle DHE valable pour une force ionique $I < 0.1$ mol/l, Debye and Hückel (1923)) ou de Pitzer selon la salinité (Silvester and Pitzer (1977)).

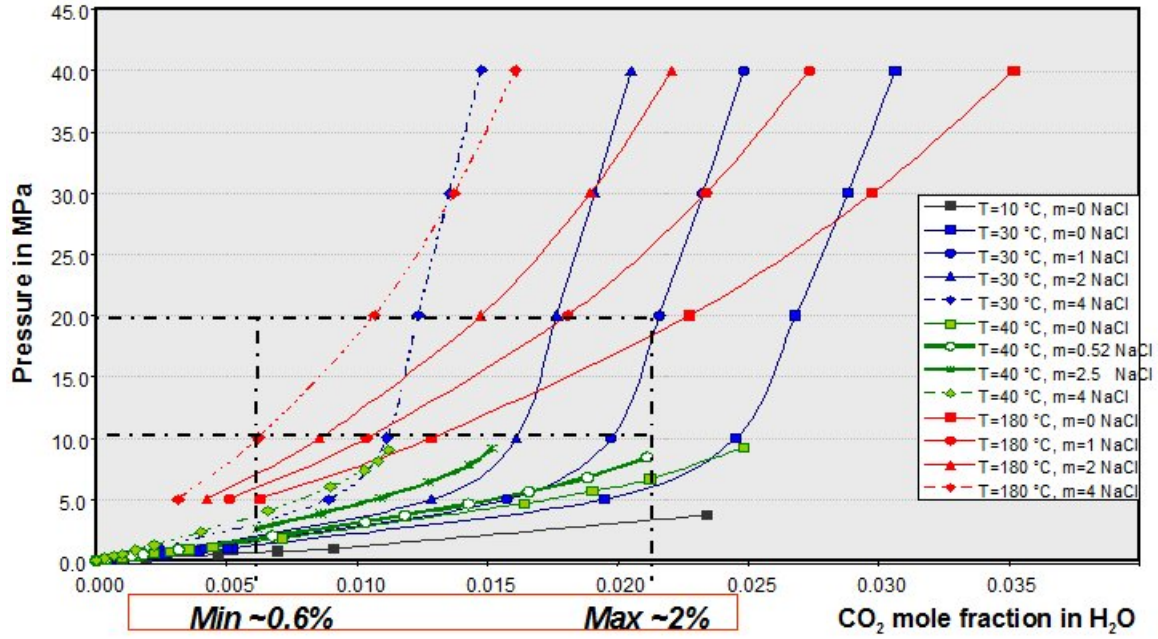


FIG. 3.3 – Solubilité du CO₂ dans l'eau en fonction de la température, la pression et la salinité (compilation de données expérimentales publiées).

3.2 Dissolution du CO₂ - Chimie des carbonates

La dissolution du CO₂ au contact air-eau est une réaction rapide. L'équilibre de dissolution (et de dégazage) du CO₂ s'écrit :

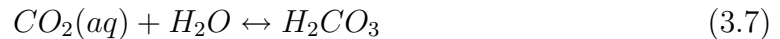


La dissolution est régie par la loi de Henry

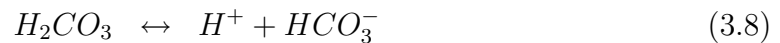
$$[CO_2]_{aq} = K_0 \cdot P_{CO_2} \quad (3.6)$$

expression dans laquelle P_{CO_2} est la pression partielle en CO₂ dans la phase gazeuse et K_0 est le coefficient de solubilité du CO₂ qui dépend de la température, de la pression et de la salinité comme vu au paragraphe 3.1.

La réaction du CO₂ aqueux et de l'eau liquide conduit à la formation du diacide H₂CO₃ nommé l'acide carbonique, suivant l'équilibre :



Cet acide se dissocie alors suivant les équilibres entre les différentes espèces ioniques HCO₃⁻ (ion hydrogénocarbonate nommé également ion bicarbonate) et CO₃²⁻ (ion carbonate) et l'eau :



Molalité (mol/kg)	Température (K)	Pression (bar)	Référence
0.0 - 6.0	323.15 - 673.15	30 - 266	Drummond (1981)
0.0 - 2.0	445.15 - 603.15	16 - 93	Ellis and Golding (1963)
0.0 - 3.0	273.15 - 298.15	1.0	Harned and Davis (1943)
0.0 - 6.0	298.15 - 423.15	48.0	Malinin and Kurorskaya (1975)
0.0 - 4.0	298.15 - 348.15	48.0	Malinin and Savelyeva (1972)
0.1 - 4.0	273.15 - 313.15	1.0	Markham and Kobe (1941)
0.0 - 6.0	313.15 - 433.15	2 - 96	Nicolaisen (1994)
0.0 - 1.0% masse	353.15 - 473.15	1 - 100	Nighswander et al. (1989)
0 - 3	298.15	1	Onda et al. (1970)
0 - 4.3	423.15 - 523.15	100 - 1400	Takenouchi and Kennedy (1965)
0.49 - 5.096*	288.15 - 308.15	1.0	Yasunishi and Yoshida (1979)

TAB. 3.1 – Domaines d'études expérimentales réalisées sur la solubilité de CO₂ dans H₂O + NaCl. Une astérisque (*) signifie que les valeurs sont exprimées en molarités (mol/l).

Les deux étapes de dissociation 3.8 et 3.9 sont respectivement régies par les lois d'action de masse suivantes :

$$\frac{[HCO_3^-] \cdot [H^+]}{[CO_2]_{aq}} = K_1 \quad \text{et} \quad \frac{[CO_3^{2-}] \cdot [H^+]}{[HCO_3^-]} = K_2 \quad (3.10)$$

Les constantes de dissociations K_1 et K_2 sont données par leurs pK (par $pK = -\log(K)$) pour les températures de 0, 25 et 80 °C dans le tableau suivant :

Température en °C	0	25	80
pK_1	6.58	6.37	6.32
pK_2	10.63	10.33	10.12

Les couples H⁺-carbonates apportent l'acidité (diminution du pH) permettant la dissolution des minéraux carbonatés (Calcite, Magnésite, Dolomite, etc.), comme indiqué sur la figure 3.4 et détaillé au §3.3.

3.3 Mécanismes réactionnels : dissolution/précipitation

Les interactions eau-roche qui mettent en jeu la dissolution et/ou la précipitation de minéraux prennent place dans un très large éventail de situations du sous-sol : des conditions naturelles, comme l'altération de surface ou diagenèse ; mais aussi des conditions générées par l'activité humaine, par exemple celles qui règnent dans un site où sont stockés des déchets.

Le piégeage de gaz acides dans des roches perméables - aquifères salés ou réservoirs d'hydrocarbures en fin d'exploitation - engendre un contexte bien particulier, dans

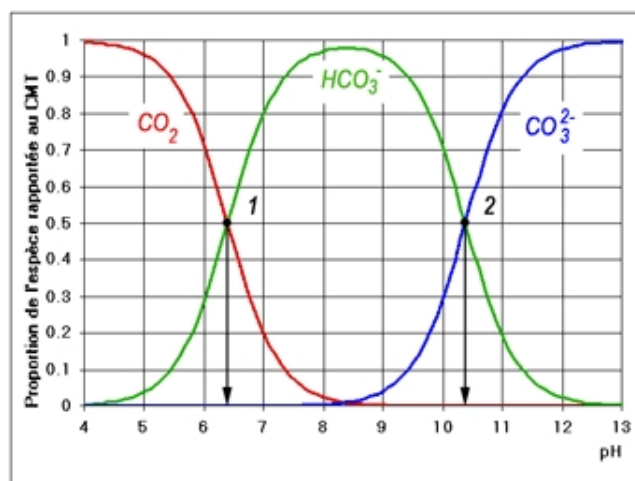


FIG. 3.4 – Répartition des différentes espèces carbonatées rapportées au Carbone Minéral Total (CMT) pour une température de 20 °C, en fonction du pH.

lequel des minéraux peuvent être soudain mis en présence de saumures très agressives (très acides, cf. §3.2). Pour des raisons liées à la sûreté du piégeage, mais aussi à son économie, on cherche à prédire quelle sera l'évolution des sites pendant des durées qui s'expriment en siècles ou en millénaires, et non en millions d'années comme dans les études classiques de géologie. Cette exigence a un corollaire : que la vitesse à laquelle les minéraux vont réagir soit décrite avec précision.

Depuis une trentaine d'années une vaste littérature rend compte de données expérimentales sur la cinétique des réactions minérales. Ces données concernent en majorité la dissolution. Longtemps, les articles ont fait référence - plus ou moins implicitement - à des situations éloignées de l'équilibre, et à des solutions aqueuses simplifiées, voire à des eaux douces. Seules les influences du pH et de la température étaient examinées. Depuis une dizaine d'années seulement, avec le développement de nouvelles techniques expérimentales, les publications explorent plus systématiquement le rôle de l'affinité chimique (distance par rapport à l'équilibre), ou encore de la force ionique sur la vitesse de dissolution.

La présente section bibliographique ne peut prétendre donner une vision exhaustive des connaissances sur la cinétique des réactions hétérogènes en milieux aqueux, même pour la quinzaine ou vingtaine de minéraux importants des formations sédimentaires *a priori* concernées par la séquestration des gaz acides. Nous allons donc particulièrement nous intéresser aux minéraux carbonatés.

3.3.1 Cinétique de réactions

La cinétique chimique permet de connaître le chemin entre l'état initial et l'état final. Elle permet d'étudier les mécanismes microscopiques des réactions chimiques qui se produisent lors des interactions eau-roche. Cette approche utilise aussi bien la mécanique statistique que la mécanique quantique. Elle introduit une donnée supplémentaire par rapport à la thermodynamique, celle du temps de réaction. Les vitesses des réactions sont fonctions de la température, de la concentration des réactifs, des

produits et des constantes de vitesse.

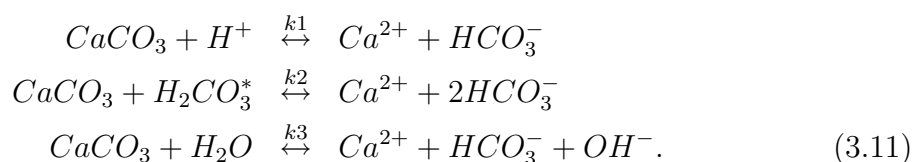
De façon classique, la dissolution se produit en cinq étapes : (1) le transport des réactifs vers la surface du minéral, (2) l'adsorption des réactifs à la surface, (3) la réaction chimique de surface, (4) la désorption des produits de la surface et (5) le transport des produits loin de la surface. Bien entendu, c'est l'étape la plus lente qui gouverne la cinétique globale de réaction (étape limitante). Aussi la cinétique de dissolution peut-elle être contrôlée par le transport des réactifs (1ère et dernière étape), ou par les réactions de surface (étapes intermédiaires). Un contrôle intermédiaire, mixte, est également possible.

Modèles de réactions à l'interface

Dans le cas des cinétiques régies par les réactions de surface, les vitesses de dissolution et de précipitation de la calcite sont traditionnellement décrites en terme :

- d'équations empiriques ou semi-empiriques,
- de formulations de la cinétique chimique classique,
- de modèles de spéciation par complexation de surface.

Approche mécaniste. Plummer et al. (1978) proposent une approche mécaniste pour décrire la vitesse de dissolution de la calcite en solutions diluées. Son article a documenté la cinétique de réaction de la calcite, dans le système H_2O-CO_2 , entre 5 °C et 60 °C, et entre PCO_2 très faible et $PCO_2 = 1$ bar, c.à.d. très loin des conditions de stockage. Busenberg and Plummer (1986) ont complété ce travail, à 25 °C seulement, d'une part en fournissant des données près de l'équilibre, d'autre part en examinant l'effet d'un certain nombre de sels (KOH, $KHCO_3$, seuls ou en mélange). Les résultats de ces auteurs sont basés sur les 3 réactions élémentaires réversibles suivantes :



Le formalisme qui en découle est dit "mécanistique", et constitue le modèle dit "PWP" (c.à.d. Plummer, Wigley & Parkhurst, Plummer et al. (1979)) :

$$k = k_1(H^+)_s + k_2(H_2CO_3^*)_s + k_3(H_2O)_s - k_4(Ca^{2+})_s \cdot (HCO_3^-)_s \tag{3.12}$$

où les termes entre parenthèses représentent des activités thermodynamiques, et où $H_2CO_3^*$ représente $CO_2(aq) + H_2CO_3$. En principe, les activités à prendre en compte sont celles au voisinage immédiat de la surface de réaction, ce qu'indique l'indice s . L'hypothèse qu'elles sont égales aux activités des mêmes espèces partout dans la solution doit être discutée en fonction du système étudié. Les trois premiers termes de l'expression donnant k (équation 3.12), sont dits "forward" car ils fonctionnent dans le sens de la dissolution, tandis que le quatrième terme est dit "backward" (sens de la précipitation).

Dans le modèle PWP des relations permettent de calculer les coefficients k_i (exprimés en $\text{mmol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) en fonction de la température T (exprimée en Kelvin) :

$$\begin{aligned} \log k_1 &= 0.198 - 444/T & \text{avec } E_a &= 8.36 \text{ kJ/mol} \\ \log k_2 &= 2.84 - 2177/T & \text{avec } E_a &= 41.8 \text{ kJ/mol} \\ \log k_3 &= -5.86 - 317/T & \text{avec } E_a &= 6.27 \text{ kJ/mol} \quad T < 298.15\text{K} \\ \log k_4 &= 1.10 - 1737/T & \text{avec } E_a &= 33.0 \text{ kJ/mol} \quad T > 298.15\text{K}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Enfin, en dissolution, à proximité de l'équilibre (pour $I > 0,6$), Busenberg and Plummer (1986) abandonnent l'écriture "mécanistique" et recommandent d'utiliser une loi empirique basée sur l'affinité :

$$k = k_5 \cdot (1 - I)^n = k_5 \cdot \left(1 - \frac{(Ca^{2+}) \cdot (CO_3^{2-})}{K_C} \right)^n. \quad (3.14)$$

Le modèle de Plummer et al. (1978) complété par l'ensemble des aménagements de Busenberg and Plummer (1986) est appelé "modèle PWP+BP".

Modèles empiriques globaux pour la dissolution. Par opposition aux formalismes "mécanistiques" comme celui de PWP, qui font dépendre la vitesse de réaction de concentrations en certaines espèces aqueuses, les formalismes globaux s'expriment en terme d'affinité ($1-\Omega$) :

$$R_d = -k_d S (1 - \Omega)^n \quad (3.15)$$

où les valeurs de n (ordre de la réaction) sont comprises entre 2,7 et 4,3 et celles de Ω (indice de saturation) entre 0,5 et 0,9.

Jeschke and Dreybrodt (2002) ont présenté une approche itérative pour ajuster une loi de vitesse par deux tronçons de type :

$$\begin{cases} R = k_1 \left(1 - \frac{C}{C_{eq}} \right)^{n_1}, & C \leq C_s \\ R = k_2 \left(1 - \frac{C}{C_{eq}} \right)^{n_2}, & C > C_s \end{cases}$$

où C est la concentration d'un élément constitutif du minéral (en l'occurrence, Ca pour la calcite) et C_{eq} représente la concentration à l'équilibre thermodynamique.

Domaines à contrôle mixte (réaction de surface et diffusion). A l'aide d'expérience réalisées avec la technique du disque tournant, Rickard and Sjöberg (1983) ont étudié les contrôles respectifs de la réaction de surface et de la diffusion dans la dissolution de la calcite à 25 °C. Pour une solution 0,7 M de KCl, 25 °C et pH = 8,4, ils ont interprété leurs mesures comme la résultante d'un processus mixte avec :

$$\begin{aligned} - k_{diff} &= 7,9.10^3 \text{ m.an}^{-1}; \\ - k_{surf} &= 4,4.10^3 \text{ m.an}^{-1}; \end{aligned}$$

ce qui donne $k_d = 2,85.10^3 \text{ m.yr}^{-1}$, une valeur montrant que le mécanisme est plutôt contrôlé par la réaction de surface (c'est à pH inférieur à 4 ou 5 que le contrôle diffusionnel se révélerait prépondérant, c.à.d. *a priori* près du puits d'injection).

Ces travaux ont été complétés par Sjöberg and Rickard (1984) pour examiner l'effet de la température T entre 1 et 62 °C, dans une solution 0,7 M de KCl. Les énergies d'activations apparentes mesurées sont les suivantes en conditions basiques (pH = 8,4) :

- pour le contrôle diffusionnel, $27000 \pm 2000 \text{ J.mol}^{-1}$;
- pour le contrôle de la réaction de surface, $46000 \pm 4000 \text{ J.mol}^{-1}$ pour le spath d'Islande, et $54000 \pm 4000 \text{ J.mol}^{-1}$ pour le marbre de Carrare ;

tandis qu'en conditions acides, en domaine de contrôle diffusionnel dominant (pH = 2,7), l'énergie d'activation apparente vaut environ 16000 J.mol^{-1} .

Ce modèle ne peut cependant pas être appliqué à la description de la précipitation à fort pH (c.à.d. > 8.2) ou à faible P_{CO_2} (c.à.d. $< 10^{-3} \text{ atm}$) en solution diluée ni à la précipitation/dissolution en eau de mer.

Mécanismes pour la précipitation

Lorsqu'un minéral est absent mais susceptible d'apparaître dans le système, sa précipitation comporte deux grandes étapes : la nucléation et la croissance cristalline. La première correspond au franchissement des barrières énergétiques liées à l'apparition d'une nouvelle interface dans le milieu ; la seconde se présente davantage comme un processus symétrique de la dissolution.

3.3.2 Constantes cinétiques de réactions correspondantes aux conditions de stockage du CO_2

Cette section est prioritairement consacrée à l'étude du rôle de la P_{CO_2} sur la vitesse de dissolution/précipitation des carbonates dans des conditions de stockage plausibles ($40 < T < 150 \text{ °C}$, $P < 400 \text{ bar}$). Bien que beaucoup d'études aient été consacrées à la dissolution/précipitation de la calcite, le rôle de la P_{CO_2} fait encore l'objet de nombreux débats. Les travaux bien connus de Plummer et al. (1978) et Plummer et al. (1979) ont montré que, dans une eau très peu minéralisée, l'augmentation de P_{CO_2} provoque une augmentation de la vitesse dans une gamme de pH entre 3,5 et 7 (figure 3.5, à gauche). Au contraire, Berner and Morse (1974) n'ont pas observé d'effet de P_{CO_2} sur la vitesse de dissolution de la calcite dans une solution de NaCl-CaCl₂ avec $I = 0,7 \text{ M}$, $4 < \text{pH} < 6,8$ et $0,003 < P_{\text{CO}_2} < 1 \text{ bar}$. Alkattan et al. (1998) ont publié des données expérimentales sur la dissolution de la calcite à 25, 50 et 80 °C, valables pour $\text{pH} < 3,5$, à P_{CO_2} faible, et à force ionique de 10^{-2} (KCl). Ces auteurs ont mis en évidence qu'à ces faibles valeurs de pH, le contrôle de la réaction est mixte, et qu'il convient de parler d'une constante apparente k_d^{app} . Toutefois, à 25 °C, les constantes de vitesses mesurées k_d^{app} restent proches de celles de Busenberg and Plummer (1986), attestant que la part de la diffusion est ici modeste. Il faut néanmoins constater que ces conditions sont très loin des conditions de stockage où on attend des pressions partielles de CO_2 pouvant atteindre 400 bar et des température de 150 voire 200 °C.

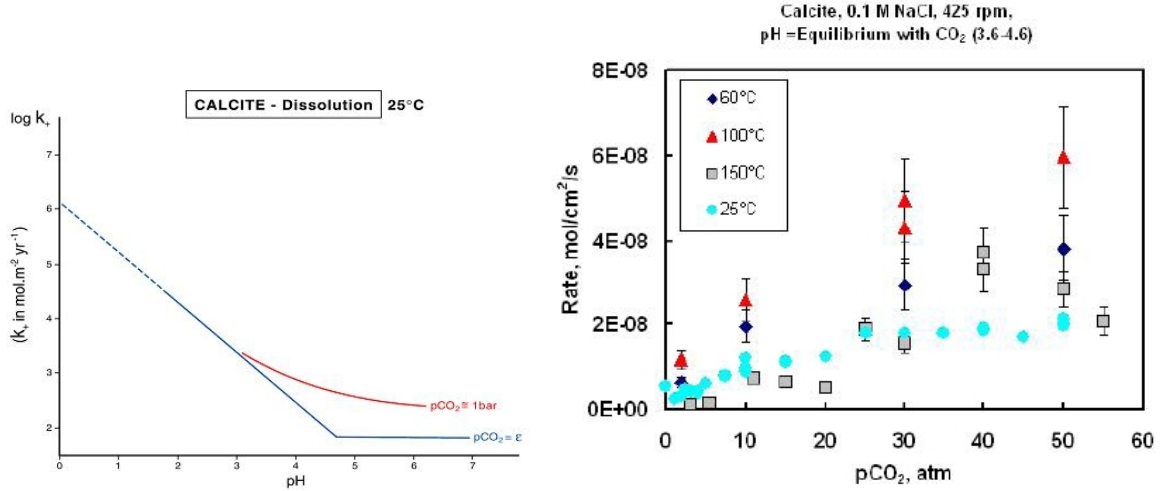


FIG. 3.5 – **A gauche** : vitesse de dissolution de la calcite en fonction de P_{CO_2} , à 25 °C, dans une eau douce (Plummer et al. (1978)). Le modèle classique “PWP” en dérive. **A droite** : rôle de la pression partielle en CO_2 sur la cinétique de dissolution de la calcite, entre 25 et 150 °C, $3.6 < \text{pH} < 4.6$ et 0.1 M NaCl (Pokrovsky and Schott (2002) et Pokrovsky et al. (2008)).

Les vitesses de dissolution et de précipitation des minéraux sont en général gouvernées par les réactions chimiques qui se déroulent à l'interface solide-liquide (formation de “complexes surfaciques”) et qui dépendent à la fois de la nature du minéral, de ses propriétés physico-chimiques surfaciques, de la température et des caractéristiques de la solution (pH, P_{CO_2} , force ionique, chimie de la solution...). Dans le cas des carbonates, Pokrovsky et al. (1999) et Pokrovsky and Schott (2002) ont démontré que ces réactions se déroulaient sur les deux types de sites surfaciques primaires présentés par ces minéraux, $>\text{CO}_3\text{H}^o$ et $>\text{MeOH}^o$ (Me=métal divalent) respectivement dans les solutions acide et neutre/basique. Suivant ce schéma et en fonction de la composition chimique des solutions réactives, la spéciation surfacique des carbonates est gouvernée par les espèces suivantes : $>\text{CO}_3\text{H}^o$, $>\text{CO}_3^-$, $>\text{CO}_3\text{Me}^+$, $>\text{MeOH}^o$, $>\text{MeO}^-$, $>\text{MeOH}_2^+$, $>\text{MeHCO}_3^o$, $>\text{MeCO}_3^-$, tandis que leur cinétique de dissolution/précipitation peut être décrite par l'équation ci-dessous :

$$R_T = [k_{\text{CO}_3}\{>\text{CO}_3\text{H}^o\}^m + k_{\text{Me}}\{>\text{MeOH}_2^+\}^n] \times \left[1 - \left(\frac{Q}{K_{sp}^o}\right)^n\right] \quad (3.16)$$

Dans cette relation, k_i , m et n sont les constantes cinétiques et les ordres de réaction par rapport aux concentrations des espèces surfaciques (leurs valeurs ont été déterminées pour une douzaine de carbonates différents par Pokrovsky and Schott (2002), Q représente le produit d'activité ionique et K_{sp}^o est le produit de solubilité du carbonate étudié. L'équation (3.16) peut être utilement appliquée pour prédire la vitesse de dissolution/précipitation des minéraux carbonatés en fonction de l'écart à l'équilibre et dans une large gamme de composition chimique des solutions aqueuses. Cependant, son utilisation pour modéliser les réactions de dissolution/précipitation

des carbonates induites par l'injection de CO_2 dans les aquifères profonds est limitée par l'absence de données permettant de quantifier l'effet sur la cinétique :

1. des fortes salinités ($I > 0.5$) généralement rencontrées dans ces milieux ;
2. des très fortes P_{CO_2} liées à la séquestration géologique de ce gaz.

L'effet de la force ionique ($I \leq 0.5 \text{ M}$) sur la cinétique de dissolution de la magnésite a été récemment étudié par Pokrovsky and Schott (1999) qui ont montré que son accroissement avait pour effet d'accélérer la cinétique de dissolution de ce minéral en milieu acide par augmentation de la concentration des groupements $>\text{CO}_3\text{H}^o$ mais, au contraire, de la réduire en milieu basique suite à la diminution des sites $>\text{MgOH}_2^+$ au profit des sites $>\text{MgCO}_3^-$.

Récemment Pokrovsky et al. (2008) ont montré que leurs expériences effectuées à un $\text{pH} = 4.8\text{-}5.2$ en présence de NaHCO_3 indiquent un effet non négligeable de la P_{CO_2} : les cinétiques sont multipliées par un facteur 3 à 10 quand P_{CO_2} est augmentée de 1-2 à 50 atm, à 25 et 60 °C. D'autre part, ils ont montré qu'à 100 et 150 °C, les taux de réactions ne sont pas fortement influencés par P_{CO_2} et ils sont inférieurs à ceux mesurés à 60 et même 25 °C (cf. Figure 3.5, à droite). Ils en concluent qu'en conditions de stockage du CO_2 , l'effet de celui-ci sur la réactivité des minéraux carbonatés n'est que de deuxième ordre comparé à celui des ions carbonate/bicarbonate et du pH. D'autre part, aussi bien la température élevée que la pression partielle en CO_2 diminuent la réactivité des minéraux carbonatés en solution aqueuse (aussi bien la calcite que la dolomite ou encore la magnésite), ce qui devrait probablement aider la séquestration du dioxyde de carbone dans les bassins sédimentaires profonds.

En conditions de température et pression de stockage, très peu d'études ont été réalisées. La précipitation de minéraux secondaires a été mise en évidence par des données expérimentales (voir Kaszuba et al. (2003), Kaszuba et al. (2005) et Rosenbauer et al. (2005)).

Kaszuba et al. (2005) ont essayé de reproduire les réactions attendues dans un réservoir type (de séquestration du CO_2) en disposant dans un réservoir fermé, à 200 °C, un mélange de quartz, feldspath, biotite et schiste argileux avec une saumure (NaCl) riche en CO_2 . Un certain nombre d'observations significatives a été fait. Des cristaux de magnésite (MgCO_3) et sidérite (FeCO_3) ont été observés, ce qui confirme un certain potentiel de stockage sous forme minérale du CO_2 en présence de ces minéraux. D'autre part, ils ont montré que la fraction d'argile présente dans leur mélange avait un rôle non négligeable sur le potentiel de dissolution/précipitation observé au cours de ces expériences. Ces auteurs ont donc conclu que leurs résultats soulevaient des problèmes d'intégrité des couvertures dans des réservoirs de type aquifère notamment.

Chapitre 4

Transport réactif, couplage chimie/transport

Le mouvement d'un soluté réactif dans un milieu poreux résulte du couplage entre les mécanismes de transfert (décrits dans le chapitre 2) et les phénomènes d'interaction avec les particules constituant la matrice solide (décrits au chapitre 3).

Lorsqu'un fluide réactif circule dans un milieu poreux, il dissout certains minéraux et en précipite d'autres. Les sites de dissolution et de précipitation sont rarement les mêmes, ce qui induit une variation des propriétés pétrophysiques. Par exemple une dissolution localisée peut produire des chenaux de circulation préférentiels et augmenter de plusieurs ordres de grandeur la perméabilité (par exemple Renard et al. (1998)). A l'inverse, une précipitation de minéraux peut provoquer une diminution de la perméabilité, ce qui modifie également les paramètres du transport et agit en retour sur la cinétique de précipitation. De tels processus sont fortement couplés et entraînent aussi bien des variations des propriétés hydrodynamiques, chimiques que mécaniques du milieu poreux.

Dans cette partie, nous présentons les différents processus qui affectent le transport des éléments en solution et engendre des modifications, souvent irréversibles, sur les propriétés hydrodynamiques.

4.1 Équation du transport réactif

On a vu précédemment (chapitre 3) que le CO_2 dissous dans l'eau acidifie cette dernière et déséquilibre le milieu pouvant ainsi provoquer des réactions de dissolution et/ou précipitation. Dans cette section, nous allons établir les réactions de transport réactif et expliquer les conséquences des réactions chimiques sur l'écoulement notamment dans un réservoir hôte pour le stockage géologique.

Le CO_2 dissous dans les réservoirs souterrains est sujet à un certain nombre de processus physico-chimiques. En plus des simples processus de migration, il peut être (ad)sorbé sur certains minéraux présents dans le réservoir (et ainsi former des complexes de surface), ou sur du carbone organique éventuellement présent, précipiter (sous forme de minéraux carbonatés - calcite, dolomite, sidérite, magnésite ...), être

dégradé de manière abiotique voire être biodégradé ou même disparaître de la solution. Suite aux processus de sorption, par exemple, le CO_2 dissous avance à travers le réservoir de stockage beaucoup moins vite que le flux d'eau qui le transporte. Par contre, la biodégradation et la précipitation vont provoquer une diminution de la concentration mais ne vont pas nécessairement ralentir la vitesse de déplacement. Enfin, il peut arriver que la vitesse de l'élément soit accélérée. En bref, au cours de son trajet, le CO_2 dissous peut subir trois sortes de phénomènes :

- retard via une immobilisation, souvent réversible ;
- atténuation, c'est à dire une disparition irréversible ou transformation (biodégradation) ;
- augmentation de la mobilité : vitesse accélérée.

La Figure 4.1 présente une description des différents phénomènes impliqués dans le transport-réactif.

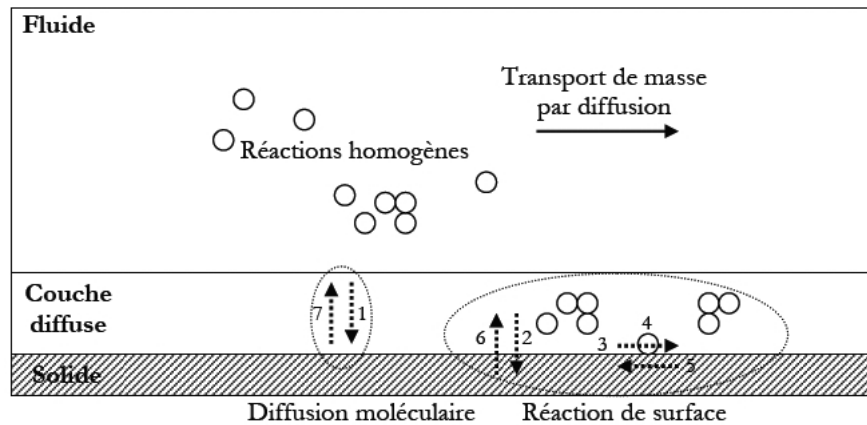


FIG. 4.1 – Processus impliqués dans la description du transport-réactif : étapes 1 et 7 : diffusion moléculaire des espèces réactives de la solution principale vers la surface du minéral. Les étapes 2 à 6 correspondent à la réaction de surface avec 2. l'adsorption des entités réactives à la surface du minéral, 3. le transport de surface jusqu'aux sites actifs, 4. la réaction chimique de surface *sensus stricto* entre les réactifs adsorbés et le minéral, 5. le transport de surface des espèces chimiques issues de la réaction, 6. la désorption des espèces produites dans la solution.

On résume tous ces processus sous la forme de l'équation de conservation. Rappelons tout d'abord que les éléments transportés sont dits "en solution" lorsqu'ils ne constituent pas une phase mobile différente de la phase fluide principale, c'est à dire l'eau du milieu naturel, mais s'y intègrent en modifiant éventuellement les propriétés physico-chimiques ; ce qui est le cas du CO_2 dissous. Les éléments sont alors caractérisés par leur concentration dans cette phase principale, ou plus communément en pression partielle lorsqu'il s'agit d'un gaz dissous (comme le CO_2). Par la suite, la quantité de CO_2 dissous, c.à.d. sa concentration en solution sera considérée comme la variable principale et sera dénommée C . L'étude du transport des éléments conservatifs permet de séparer nettement les lois de transport des lois d'échanges entre les éléments transportés et le milieu. La conservation de la masse pour un élément réactif

permet d'écrire l'équation gouvernant son transport sous la forme suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = L(C) + R(C), \quad (4.1)$$

où $L(C)$, opérateur de transport, est égal à la variation de concentration due aux processus de transport et $R(C)$, opérateur de réactions, correspond à la variation due aux réactions biogéochimiques. L'équation de conservation de la masse pour un transport réactif, nommée ARD équation (advection-réaction-dispersion), s'écrit alors de la manière suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (4.2)$$

où C est la concentration de l'élément dans la phase liquide (mol/kg d'eau), t est le temps (s), u est la vitesse de pore (m/s), x est la distance (m), D est le coefficient de dispersion hydrodynamique (m²/s), et q est la concentration de l'élément dans la phase solide (en mol/kg d'eau).

Le terme $-u \frac{\partial C}{\partial x}$ représente le transport advectif, $D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ représente le transport dispersif et $\frac{\partial q}{\partial t}$ est la variation de concentration dans la phase solide liée à la réaction (q est dans la même unité que C).

L'équation 4.2 indique que de nombreux paramètres sont pris en compte dans les processus de transport-réactifs et notamment la cinétique de réaction et les propriétés d'écoulement. En d'autres termes, selon la réactivité du fluide, les chemins d'écoulement et accessoirement les minéraux présents, différents processus réactionnels peuvent être observés. Le nombre adimensionnel Da (Damköhler) est classiquement utilisé pour préciser les conditions de transport-réactif rencontrées lors d'expériences de percolation.

Le nombre de Damköhler

Le nombre de Péclet qui compare l'effet de la convection et de la diffusion a déjà été évoqué (cf. section 2.3). Un autre nombre adimensionnel se dégage de l'étude des équations du transport couplé à la chimie : le **nombre de Damköhler** (Da) (Palciaukas and Domenico (1976)). Ce nombre représente le rapport entre la vitesse de réaction consommant un réactif A et le flux du réactif A . Il traduit donc l'importance relative entre la vitesse de réaction chimique k et la vitesse du fluide u pour une échelle de longueur donnée. Il est à noter que le nombre de Damköhler a été défini pour des réactions chimiques d'ordre 0. Néanmoins, il est couramment utilisé pour des ordres supérieurs et en particulier lors de la dissolution de milieu carbonaté (ordre 1-2, Lasaga (1981)). D'autre part, il existe plusieurs variantes de ce nombre en fonction du système étudié (diffusif ou advectif, cf. §2.3) et de l'échelle d'observation. En effet, tout comme le nombre de Péclet, le nombre de Damköhler peut être défini à l'échelle d'un VER ou localement à l'échelle d'un pore. Dans un milieu contrôlé par l'advection et à l'échelle du pore, le nombre de Damköhler s'écrit :

$$Da = \frac{\vartheta d}{\langle u \rangle}. \quad (4.3)$$

avec d le diamètre de pore, $\langle u \rangle$ la vitesse moyenne de pore et ϑ le taux de dissolution en s^{-1} . A une échelle d'un VER, on remplacera d par L la longueur caractéristique du milieu et $\langle u \rangle$ par U la vitesse de Darcy. Le nombre de Damköhler permet de déterminer si la réaction sera contrôlée par le transfert de masse (Da élevé) ou la réaction de surface (Da faible).

Dans un milieu contrôlé par la diffusion, le nombre de Damköhler s'écrit :

$$Da = \frac{\vartheta d^2}{d_0} \quad (4.4)$$

où d_0 est le coefficient de diffusion.

	Pe grand	Pe petit
$Pe \times Da$ grand (limité par le transport)	réaction dans le chemin préférentiel, parallèle à l'écoulement	réaction autour des cavités centrales, puis le long des chemins préférentiels
$Pe \times Da$ petit (limité par la réaction)	la solution est homogène, réaction uniforme sur toute la surface du solide, indépendamment de la porosité initiale.	

TAB. 4.1 – Comportement d'un système réactif en fonction des nombres de Péclet Pe et de Damköhler Da

Sallès et al. (1993), Békri et al. (1997) et Adler and Thovert (1998) montrent que la combinaison des nombre de Péclet et de Damköhler microscopique (c.à.d. pour la vitesse de pore et une longueur caractéristique de la taille des pores) permet de déterminer un domaine de comportement du système (cf. tableau 4.1). D'une manière générale, pour les petits produits $Pe \times Da$, la réaction est limitante, les réactions ont lieu sur la totalité de la surface disponible. Lorsque le système est limité par le transport (grand $Pe \times Da$), la concentration n'est pas homogène ; la solution n'est pas renouvelée dans les pores. Ainsi des discontinuités peuvent augmenter et provoquer un système instable. Ces différences de comportement peuvent être introduites dans les équations macroscopiques entre porosité et perméabilité différentes selon le domaine de $Pe/(Pe \times Da)$ (comme nous le verrons aux chapitres 4.2 et 8).

4.2 Effet du transport réactif sur la géométrie de l'écoulement

Des études expérimentales et les modélisations de la dissolution couplées à l'écoulement ont été réalisées sur un large éventail de systèmes fluide-minéraux, dans des configurations physico-chimiques et hydrodynamiques tout aussi larges. Quand un fluide réactif circule dans un milieu, il peut dissoudre, à une vitesse donnée, un ou plusieurs minéraux (tant que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint, cf. chapitre 3) et ainsi modifier les propriétés géométriques et hydrodynamiques du milieu.

La nature instable du couplage entre réaction chimique et écoulement en milieu poreux peut conduire à la formation de motifs de dissolution particuliers, liés aux rétroactions complexes qui se forment au niveau du front réactionnel. Cette évolution de la géométrie, qui peut conduire à la formation de chenaux d'écoulement fortement conductibles, appelés **wormholes**, s'accompagne d'une évolution plus ou moins importante et rapide de la perméabilité.

4.2.1 Études expérimentales

Daccord et al. (1993b) ont réalisé des expériences d'injection de HCl dans des carottes de deux types de calcaires différents, en cherchant à mettre en lumière le rôle de la diffusion sur la réaction. Ils en déduisent un premier diagramme de comportement afin de qualifier le type de dissolution en fonction du nombre de Péclet Pe et du nombre de Danköehler Da . Ce diagramme propose une première classification du type de dissolution en fonction à la fois de la cinétique de réaction et des propriétés de transport. Il distingue trois catégories :

1. *dissolution limitée par le transfert de masse* : les temps caractéristiques du transport convectif dans le milieu poreux et de la cinétique de réaction à la surface des pores sont faibles en comparaison du temps du transport par diffusion moléculaire. A l'échelle du pore, ils observent un non-équilibre local, ce qui signifie que la concentration d'acide est nulle à la surface du pore car la cinétique de la réaction est très rapide en comparaison du transport du réactif vers la surface du pore. La réaction est alors limitée par le déplacement du réactif et des produits de la réaction dans la couche limite entourant les pores ;
2. *dissolution limitée par la cinétique de réaction* : dans ce cas ils observent un équilibre local à l'échelle du pore. La réaction à la surface est suffisamment lente pour que la concentration y soit non nulle. ils observent en général dans ces conditions un front de dissolution épais et un gradient de porosité faible ;
3. *dissolution limitée par la convection* : le temps caractéristique du transport convectif devient comparable au temps du transport diffusif. Ils observent alors une compétition dans la croissance des wormholes entre leurs extensions et leurs épaississements.

Cette description a pour défaut de mélanger des mécanismes physiques intervenant à des échelles différentes. Fredd and Miller (2000) proposent alors une classification, selon les figures de dissolution observées à l'échelle de la carotte (Figure 4.2) :

1. la dissolution compacte correspond à l'avancée d'un front plat et de fine épaisseur, après lequel la roche est totalement dissoute. La diffusion est le mécanisme dominant du transport de l'espèce acide, et a pour conséquence de stabiliser le front pendant la dissolution, malgré les hétérogénéités de la roche ;
2. le régime de "wormholes coniques" correspond à un équilibre entre la diffusion et la convection dans le transport de l'espèce acide. Ce front devient instable, en particulier lorsque les hétérogénéités rencontrées par le front sont de grandes longueurs d'ondes ;

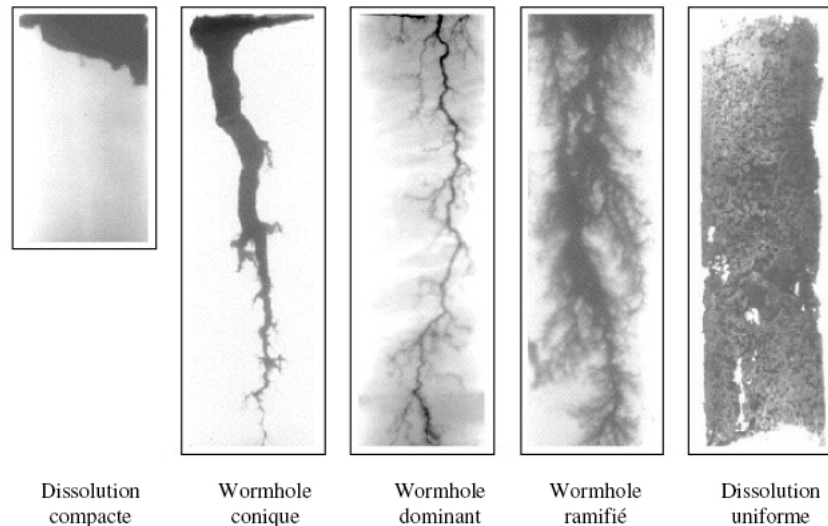


FIG. 4.2 – Différentes figures de dissolution (Fredd and Miller (2000))

3. le régime de “wormholes dominants” correspond à l’apparition de wormholes cylindriques et allongés, dans lesquels le transport de l’espèce acide est essentiellement convectif. Pour cette raison, la dissolution se concentre à l’extrémité des wormholes. Toutefois les vitesses d’écoulements sont suffisamment faibles pour conserver un front fin. Il est communément admis que ce régime correspond aux conditions optimales d’acidification, c’est-à-dire au meilleur accroissement de la perméabilité pour une quantité d’acide injectée réduite ;
4. le régime de “wormholes ramifiés” correspond à des vitesses d’injection suffisantes pour que les wormholes puissent se scinder en plusieurs branches lorsque leurs extrémités rencontrent une hétérogénéité. Ce comportement traduit un léger épaissement du front de dissolution ;
5. la dissolution uniforme correspond à un simple accroissement de la porosité de la roche. Dans ce régime, la vitesse d’injection est telle que l’acide peut parcourir une distance bien supérieure à la taille des hétérogénéités, avant d’être totalement consommé.

Golfier et al. (2002) ont expérimenté la dissolution du sel par de l’eau pour étudier ces différents régimes et ont proposé un nouveau diagramme conciliant les deux descriptions précédentes. Ils ont ainsi clarifié la transition entre le régime de wormhole dominant et la dissolution uniforme en introduisant la notion d’équilibre local et de non-équilibre local à l’échelle de la carotte, et en reliant cette transition au seul nombre adimensionnel de Damköhler.

Hoefner and Folger (1988) ont injecté du métal en fusion dans des carottes de calcaire et de dolomie précédemment acidifiées. Après solidification du métal, la dissolution complète de la carotte laisse apparaître le réseau de wormholes. Ils ont ainsi étudié l’injection d’HCl et de microémulsion (huile+HCl) dans des échantillons de calcaire et de dolomite, à débit ou pression constant. Fredd and Fogler (1998) injectent également du métal en fusion dans leur échantillon, mais utilisent la radiographie à neutron pour visualiser les wormholes. Ils étudient ainsi l’effet d’agents gélifiants,

d'acide faible et d'HCl sur du calcaire. C'est à partir de ces résultats qu'ils proposent une définition du coefficient de dissolution leur permettant de fixer les conditions optimales de dissolution autour d'une même valeur du nombre de Damköhler. Ils complètent leur description dans Fredd and Fogler (1999) en définissant un paramètre cinétique adimensionnel. Le scanner a été utilisé par Bazin et al. (1996) afin d'étudier en temps réel l'injection d'acide dans des carottes. Cette procédure sera reprise dans Bazin and Abdulahad (1999) pour étudier différentes sortes d'émulsions acide-huile.

Wang et al. (1993) ont quant à eux étudié l'effet de la concentration et de la température sur l'injection d'acide dans des carottes de calcaire et de dolomite en mesurant la chute de pression dans l'échantillon et le pH à sa sortie. Frick et al. (1994a) et Frick et al. (1994b) ont étudié l'effet de la concentration et de la perméabilité sur des écoulements radiaux et linéaires.

4.2.2 Modélisation

La compréhension des mécanismes impliqués dans la dissolution a été, pour la plus grande partie de la littérature sur le sujet, l'objectif principal de nombreuses modélisations. Alors que les premiers modèles se sont attachés à décrire le plus souvent les mécanismes physiques impliqués dans une seule échelle, les dernières évolutions permettent une prise en compte complète des mécanismes compris entre l'échelle de la carotte et l'échelle du pore dans Golfier et al. (2002) et Panga et al. (2005). Mais pour utiliser l'outil numérique afin de prévoir l'effet d'un traitement acide, un modèle à l'échelle de la section est nécessaire. Différents modèles numériques ont fait leur apparition au cours des ans. Certains se sont révélés plus efficaces pour modéliser les différentes géométries de dissolution.

Modèle réseau

La première modélisation à l'échelle du pore est celle proposée par Schechter and Gidley (1969). Leur approche est similaire à celle utilisée en mécanique statistique et a pour but d'étudier l'évolution de la distribution des pores lors de l'acidification. Ils expriment également le taux de croissance des pores en résolvant l'équation de convection-diffusion appliquée dans un pore. Ils ont ainsi montré que les pores de grandes tailles sont dissous plus rapidement que ceux de petites tailles et donc que le processus est instable. Cette réflexion à très petite échelle a donné lieu à des modélisations numériques du réseau de pores.

Les premiers à avoir réalisé un modèle réseau 2D afin de simuler la stimulation acide furent Hoefner and Folger (1988). Ils ont ainsi reproduit les phénomènes de wormholing et de ramification en fonction du débit et du nombre de Damköhler. Ce modèle fut repris et modifié en 1998 par Fredd and Fogler (1998). Outre les difficultés associées à la dissolution, qui, par essence ne conservent pas le réseau initial, ce modèle ne parvient pas à reproduire l'augmentation du volume d'acide injecté jusqu'à la percée lorsque l'on diminue le taux de réaction.

En 1989, Daccord et al. (1989) réalisent également un modèle réseau qu'ils appliquent cette fois à des écoulements linéaires et radiaux. Ils produisent ainsi des

résultats en accord avec leur étude expérimentale. Cependant, cette description à l'échelle du pore ne peut pas, en l'état des moyens de calcul actuel, être utilisée pour décrire la dissolution des roches au delà de l'échelle de la carotte.

Modèle stochastique

Daccord (1987) fut le premier à utiliser un modèle stochastique pour simuler la croissance des wormholes. Il a reproduit les différentes figures de dissolution observées expérimentalement en écoulement radial et a mis en avant la nature fractale des figures de dissolution. Pichler et al. (1992) ont repris le principe, en prenant en compte le gradient de pression local dans la loi de croissance du modèle. Ils ont appliqué cette méthode à des géométries anisotropes et même aux cas de puits connectés ou proches d'un réseau de fractures. Ce type de méthode donne des résultats pour d'autres régimes de dissolution que celui de wormhole dominant, mais ne permet pas de décrire toutes les transitions.

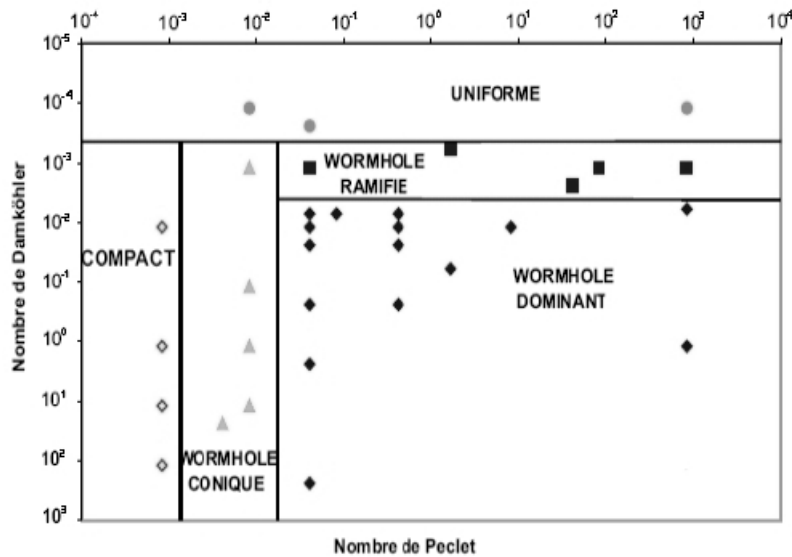


FIG. 4.3 – Diagramme $Pe - Da$ (Golfier et al. (2002))

Modèle du tube capillaire

La modélisation des wormholes par un tube capillaire a permis de comprendre et de décrire d'autres mécanismes de la dissolution, intervenant à l'échelle de la carotte. Hung et al. (1989) ont été les premiers à utiliser cette représentation en résolvant l'équation de transport de l'acide par convection-diffusion. Ils ont pris en compte à la fois la réaction aux parois et à l'extrémité du tube, et les pertes latérales de fluide. Cette première modélisation leur permet de dire que la croissance relative des wormholes augmente avec le débit, et diminue avec la diffusion et les pertes latérales. En comparant deux wormholes de longueur et de rayon différents, ils en déduisent que l'apparition de wormholes dominants sera encouragée par la diffusion et ralentie par les pertes de fluides. Wang et al. (1993) reprennent cette modélisation en utilisant

un terme réactif lié à la température et en tentant de définir à partir du modèle un débit optimal.

Buisje (1997) résout une nouvelle fois les équations de transport dans un tube pour étudier la concentration d'acide en fonction du taux de réaction aux parois. Les nombres adimensionnels sont au centre de l'étude de Fredd and Fogler (1999) dans laquelle ils utilisent un modèle du tube capillaire pour définir les deux nombres sur lesquels ils fondent leur théorie, le nombre de Damköhler et un nombre cinétique G .

Modèle à l'échelle de la carotte, issu de la méthode de prise de moyenne volumique

Quintard and Whitaker (1999) proposent une première modélisation de la dissolution en milieu poreux utilisant la méthode de prise de moyenne volumique. Le principe est de réaliser une prise de moyenne volumique des équations du problème écrites à l'échelle du pore afin d'obtenir un système d'équations utilisant des variables définies à l'échelle de la carotte. Cette méthode est utilisée par Golfier et al. (2002) afin de construire un premier modèle dédié à l'étude de la stimulation acide en faisant l'hypothèse d'une dissolution en non équilibre local à l'échelle de la carotte. Les résultats de ces simulations sont tout à fait comparables aux expérimentations et ont permis pour la première fois de reproduire l'ensemble des figures de dissolution observées à l'échelle de la carotte. Cet outil a permis de construire une description de l'instabilité (Figure 4.3) à travers le nombre de Damköhler et le nombre de Péclet, proche de celle proposée par Daccord et al. (1993b).

4.3 Implications sur les propriétés hydrodynamiques

Dans cette étude, on s'intéresse à l'application des réactions fluide-roches et aux modifications qu'elles peuvent induire sur la perméabilité. La perméabilité de la roche peut être modifiée dans le sens d'une augmentation ou d'une diminution selon le système de réaction (dissolution vs. précipitation). Dans le premier cas, on aura une augmentation de l'espace poreux (de la porosité interconnectée) susceptible de faire circuler le fluide, d'où l'augmentation de la perméabilité. Dans le deuxième cas, au contraire, on aura une diminution de cet espace, par suite une diminution de la perméabilité.

Pour déterminer la perméabilité, plusieurs techniques sont utilisables et toutes se placent en régime linéaire, de sorte que la loi de Darcy reste valable. Ceci dit, il n'est pas toujours aisé de mener ces expériences et des modèles s'avèrent utiles pour prédire la perméabilité d'un milieu poreux à partir de renseignements sur sa morphologie et sa topologie.

Les modèles de perméabilité cherchent à établir une expression pour le paramètre k en fonction de la géométrie du réseau de pores. Une modélisation classique consiste à considérer le milieu poreux comme un assemblage de canaux connectés les uns aux autres.

La "brique élémentaire" est constituée de l'écoulement d'un fluide au travers d'un canal cylindrique de rayon d soumis à un gradient de pression dp/dx . C'est l'écoule-

ment de Poiseuille cylindrique, avec profil de vitesse

$$v(r) = \frac{d^2}{4\eta} \frac{dp}{dx} \left(1 - \frac{r^2}{d^2} \right), \quad (4.5)$$

une vitesse moyenne

$$v_m = \frac{d^2}{8\eta} \frac{dp}{dx}, \quad (4.6)$$

et un débit volumique

$$q = \frac{\pi d^4}{8\eta} \frac{dp}{dx}. \quad (4.7)$$

4.3.1 Modèles classiques

Modèle des tubes capillaires parallèles

Le modèle conceptuel le plus simple consiste à considérer l'espace poreux (section, hauteur, porosité) comme un ensemble de cylindres parallèles non connectés (rayon, longueur), voir figure 4.4. Si n est la densité de canaux par unités de surface, on peut écrire que la porosité est :

$$\phi = n\pi d^2. \quad (4.8)$$

et la perméabilité :

$$k = \frac{d^2 \phi}{8}. \quad (4.9)$$



FIG. 4.4 – Modèle de capillaires parallèles.

Ce premier modèle décrit la perméabilité comme une fonction linéaire de la porosité et une fonction quadratique de la taille caractéristique des pores.

Ce modèle est insatisfaisant car il n'autorise qu'un écoulement unidirectionnel.

Le modèle de Saffman

Saffman (1959) propose un modèle sans aucune restriction ne soit faite quant à l'orientation des canaux (cf. figure 4.5). Le milieu poreux est considéré homogène et isotrope, avec une vitesse moyenne d'écoulement alignée selon le gradient de pression macroscopique.

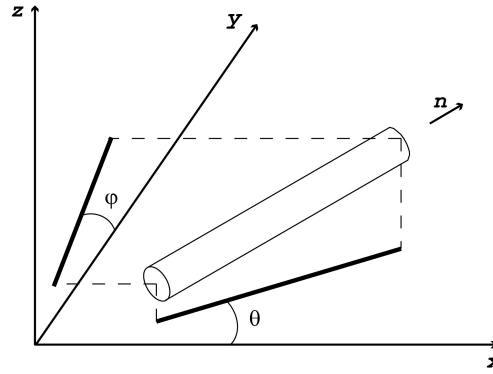


FIG. 4.5 – Définition des axes et des angles pour le modèle de Saffman.

La relation de perméabilité de ce modèle est alors :

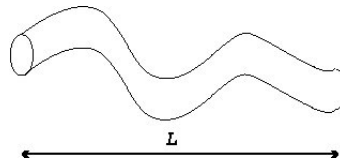
$$k_{Saffman} = \frac{d^2 \phi}{24}. \quad (4.10)$$

On retrouve dans ce modèle la même loi d'échelle pour la perméabilité que dans le modèle des capillaires parallèles (section 4.3.1). Seul le facteur numérique change, avec un rapport 1/3 par rapport à celui de l'équation 4.9. En effet, dans le modèle des canaux parallèles, toute la porosité participe à l'écoulement, alors que le modèle de Saffman prend en compte une porosité active sur une des trois directions de l'espace. La perméabilité est donc trois fois moindre.

Modèle des canaux tortueux

Ce modèle permet de corriger l'approximation de canaux rectilignes faite jusque là. On peut en effet considérer que dans un échantillon de longueur L , un canal qui traverse l'échantillon de part et d'autre a une longueur effective $L_e > L$ du fait d'une certaine tortuosité (cf section 2.1.3 et voir figure 4.6). Il est rappelé ici que la tortuosité est définie comme le rapport entre ces deux longueurs :

$$\tau = \frac{L_e}{L} \quad (4.11)$$

FIG. 4.6 – Modèle de capillaire tortueux. La longueur effective L_e du capillaire est repliée sur une longueur L .

Muni ici de ce nouveau paramètre, on peut modéliser le milieu poreux comme un assemblage de ce genre de canaux tortueux. Reprenant la même démarche que pour les capillaires parallèles, on écrit la porosité sous la forme

$$\phi = n\pi d^2 \tau,$$

et le débit dans chaque pore est (d'après la loi de Poiseuille)

$$q = \frac{\pi d^2}{8\eta\tau} \frac{\Delta p}{L}.$$

La perméabilité associée à ce modèle est

$$k_{tort} = \frac{\phi d^2}{24\tau^2}. \quad (4.12)$$

On peut remarquer que la perméabilité d'un réseau de canaux tortueux est toujours inférieure à celle d'un réseau de canaux rectilignes, car $\tau > 1$ par définition.

On peut aisément critiquer le fait que les canaux décrivant la porosité sont tous de la même taille. Il est évident que ce n'est pas le cas pour les matériaux poreux naturels. Il faudrait donc prendre en compte la distribution de la taille des canaux.

Enfin, et c'est peut être la principale limite, la taille des pores n'est pas une quantité facilement mesurable. La surface spécifique est une quantité plus aisée à mesurer, et il est nécessaire d'établir un modèle incluant ce paramètre. Le modèle de Kozeny-Carman est de ceux là (cf. ci-après).

Canaux à section variable

Dans ce modèle, le milieu poreux est constitué d'un assemblage de cellules élémentaires identiques contenant chacune deux canaux coaxiaux contigus de deux diamètres différents. On note par d le rayon du gros canal, et αd le rayon du petit (avec $\alpha < 1$). Les deux canaux ont une longueur égale à $L/2$ (voir figure 4.7).

Le volume du pore est $V_p = \pi d^2 L(1 + \alpha^2)/2$ et la porosité est

$$\phi = \frac{V_p}{L^3} = \frac{\pi d^2}{2L^2}(1 + \alpha^2). \quad (4.13)$$

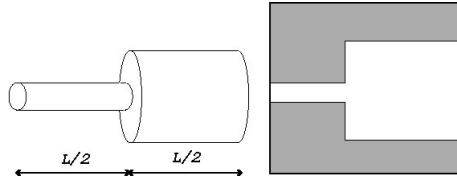


FIG. 4.7 – Modèle de capillaire à section variable.

Le gradient de pression global est donc

$$\Delta p = \frac{4qL\eta}{\pi d^4} \left(\frac{1 + \alpha^4}{\alpha^4} \right),$$

et par identification avec la loi de Darcy et grâce à la relation 4.13, on obtient une perméabilité

$$k = \frac{d^2}{2} \phi \frac{\alpha^4}{(1 + \alpha^4)(1 + \alpha^2)}. \quad (4.14)$$

On retrouve bien que $k = d^2\phi/8$ pour $\alpha = 1$, et que la perméabilité tend vers zéro quand $\alpha \rightarrow 0$ (canaux obstrués). La situation $\alpha \ll 1$ correspond à des pores de grandes tailles connectés par des passages étroits, ce qui est représentatif de milieux poreux formés d'assemblages de grains, naturels (grès) ou artificiels (frittés).

Modèle de Kozeny-Carman

La description géométrique du milieu poreux est identique à celle du modèle des tubes tortueux. Mais on va chercher à exprimer la perméabilité en fonction de l'aire spécifique A_s plutôt qu'en fonction de la taille des pores d (voir Kozeny (1927) et Carman (1937)).

Dans un échantillon de longueur L et de section A comprenant n pores tortueux par unité de surface (dans le plan perpendiculaire à l'écoulement), la surface de contact solide/fluide est

$$S = (nA)(2\pi dL_e),$$

et l'aire spécifique est

$$A_s = 2\pi nd\tau.$$

Avec ces notations, la porosité est

$$\phi = n\pi d^2\tau$$

et on a donc

$$A_s = \frac{2\phi}{d}.$$

En reprenant l'expression de la perméabilité 4.12, on obtient

$$k_{KC} = \frac{\phi^3}{KA_s^2\tau^2} \quad (4.15)$$

La constante K qui intervient dans cette formule provient des hypothèses sur la géométrie du réseau. Cette constante K peut être mesurée expérimentalement. Pour des empilements de billes de verre (empilements aléatoires) de diamètre allant de 250 μm à 1 mm, la porosité est $0,35 \leq \phi \leq 0,39$, et on trouve $4,85 \leq K \leq 5,2$. Il est d'usage de considérer $K \approx 5$ pour ces milieux.

4.3.2 Les limites de ces modèles

Un milieu poreux réel comprend en général des canaux obturés, zones sans écoulement qui ne peuvent participer à la perméabilité bien qu'elles contribuent à la porosité. De plus, la condition d'homogénéité requise n'est pas toujours réalisée en pratique. En effet, des milieux poreux naturels comme les roches sont parfois constitués de différentes échelles de réseaux de pores. A l'échelle microscopique peut venir se superposer un réseau de fractures par lequel un écoulement préférentiel va s'établir. Dans ce cas, les modèles décrits ci-dessus ne peuvent s'appliquer.

4.3.3 Les différentes lois porosité/perméabilité

Il a été démontré que selon l'équation de Kozeny-Carman, la perméabilité est liée à la porosité ϕ , la tortuosité τ et le rayon de pore efficace hydraulique a . Calculer la perméabilité k à partir de la porosité ϕ n'est pas un problème trivial puisque la perméabilité dépend aussi de la structure de l'espace poral. Il est cependant fréquent d'exprimer les paramètres structuraux à partir de la porosité. De là, la perméabilité

peut être exprimée uniquement en fonction de la porosité à condition de prendre un modèle d'espace de pore adéquat représentatif du type de roche étudié. De nombreux auteurs se sont appliqués à développer des nouvelles relations reliant la perméabilité à la porosité via certains paramètres géométriques ou en déterminant les facteurs de puissance idéaux en fonction des roches étudiées.

Nelson (1994) discute de plusieurs modèles basés sur des données pétrophysiques et purement empiriques. La plupart d'entre eux expriment k comme le produit de ϕ et d'un paramètre de taille. Ce paramètre de taille peut être le diamètre de grain, le rayon de pore, ou la surface spécifique. Dans ces lois de puissance, l'exposant du paramètre de taille est proche de deux. L'exposant de ϕ dans le numérateur varie entre 1 et 7 et $(1-\phi)^2$ est un facteur au dénominateur. La plupart des modèles non-empiriques sont basés sur l'équation de Kozeny-Carman (Kozeny (1927) et Carman (1937)), qui lie la perméabilité avec le rayon de pore efficace et le facteur de formation $F = \tau/\phi$.

Par contraste avec les méthodes discutées ci-dessus, la théorie fractale combinée avec des relations pétrophysiques fournit des approches alternatives (Adler (1985), Thompson et al. (1987) et Hansen and Skeltrop (1988)). Le nombre et la définition de paramètres de forme exigés par ces différents modèles varient selon l'approche choisie.

Pape et al. (1999) ont développé un modèle d'espace de pore fractal, qui est capable de refléter la structure de pores de grès ayant connu un tassement mécanique principalement consolidé pendant l'enfouissement du bassin sédimentaire. La perméabilité est exprimée comme une série de puissance de porosité. Basé sur l'équation de Kozeny-Carman, les exposants de cette série sont calculés à partir de la dimension fractale de l'interface roche-liquide qui est un paramètre structural fondamental dans leur approche. Cette expression a été calibrée et validée avec des grands jeux de données pétrophysiques de grès "propres" et schisteux. Il est ainsi possible d'utiliser leur relation $k = A\phi + B\phi^2 + C(10\phi)^{10}$ en déterminant cependant les coefficients spécifiques A , B , et C pour un type de roche donné.

Pape et al. (2000) ont démontré que si la porosité et des données de rayon de grain sont disponibles, alors en combinant leurs travaux avec Pape et al. (1999) et avec la loi de Archie, les auteurs proposent la relation perméabilité - porosité suivante :

$$k = a\phi + b\phi^{exp1} + c(10\phi)^{exp2}, \quad (4.16)$$

avec $exp1 = m$, $exp2 = m + 2/(c_1(3 - D))$ et $0.39 < c_1 < 1$.

Costa (2006) a passé brièvement en revue le modèle de Kozeny-Carman et a également utilisé l'hypothèse d'une géométrie spatiale de pore fractale et la loi d'Archie empirique. Il a alors reformulé le modèle de Kozeny-Carman et obtenu une nouvelle équation perméabilité-porosité simple :

$$k = C_c \frac{\phi^m}{1 - \phi}, \quad (4.17)$$

avec C_c un facteur comme le coefficient de Kozeny et m l'exposant de Archie ($F = b/\phi^m$ avec b un coefficient de saturation et m un coefficient de cimentation).

Aussi bien le modèle de Kozeny-Carman que ceux présentés ci-avant de Costa (2006) et Pape et al. (2000) ont été vérifiés sur de nombreux milieux poreux naturels. Cependant, ils se sont révélés particulièrement efficaces sur des milieux poreux de types “grès de Fontainebleau” (Bourbié et al. (1987)), sur des roches synthétiques et sur des milieux carbonatés mais pour un temps t précis de la diagenèse. Ces relations n’ont pas été démontrées lors de modifications rapides de porosité et/ou de surface réactive et/ou diamètre de pore au cours d’une réaction chimique. En réalité, dans le cadre du stockage du CO_2 , c.à.d. lors de réactions rapides induisant de fortes modifications structurelles, il est intéressant de suivre en continu la variation de la perméabilité. De ce fait, ce ne sont pas des relations de type Kozeny-Carman qui doivent être utilisées mais une loi générale de la forme :

$$\frac{\partial k}{\partial t} = f \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right). \quad (4.18)$$

Les expériences de percolations réalisées dans le cadre de cette thèse et présentées aux chapitres 8 et 9 ont permis de proposer certaines relations.

Deuxième partie

Méthodologie expérimentale

Chapitre 5

Protocole et dispositifs expérimentaux

5.1 Principe des expériences

Au cours de l'écoulement d'une saumure chargée en CO_2 à l'intérieur d'un milieu poreux, il se produit naturellement une réaction chimique entre les cations et les anions (cf. chapitre 3). Il peut s'agir de réactions de dissolution et/ou de précipitation. Ces réactions se déroulent à l'échelle du pore, échelle microscopique et affectent les propriétés physico-chimiques et de transport du milieu poreux entier, échelle mésoscopique (macroscopique). Ces modifications structurales peuvent être observées à l'échelle du pore par imagerie synchrotron et par étude de lames minces au MEB (Microscope Electronique à Balayage) ou MET (Microscope Electronique à Transmission). A l'échelle mésoscopique, ces bouleversements structuraux sont observés par le changement de paramètres physiques tels que la porosité, la perméabilité, la propagation d'ondes sismiques, De nombreuses techniques d'analyses d'images obtenues à l'échelle du pore ont été développées afin d'étudier les mécanismes réactionnels à petite échelle pour caractériser et modéliser le comportement du milieu poreux à l'échelle macroscopique.

5.2 Dispositifs expérimentaux

Pour mieux comprendre ces phénomènes, notamment lors de l'injection de CO_2 dans des réservoirs de stockage, nous avons conçu et réalisé deux dispositifs expérimentaux qui permettent de procéder à des expériences de percolation réactive. Le fluide injecté à travers des échantillons naturels de roches sédimentaires, est à l'équilibre avec une phase gaz super critique (CO_2). L'ensemble des expériences réalisé avec ces dispositifs a été conduit dans des conditions de pression et température de réservoir (c.à.d. $T \leq 200$ °C et $P \leq 20$ MPa).

Les appareillages mis en place permettent de suivre en continu l'évolution des propriétés hydrodynamiques ainsi que les caractéristiques chimiques du fluide percolé.

5.2.1 Banc expérimental : ICARE-FT

Le banc expérimental ICARE-FT est le premier banc de percolation haute température et haute pression (HT, HP) que nous avons confectionné. Il s'agit d'un banc de percolation fonctionnant sous des pressions et températures pouvant atteindre respectivement 20 MPa et 200 °C. Ce dispositif a été élaboré et réalisé au sein du laboratoire avec la participation de l'entreprise TOP-Industrie spécialisée dans les techniques haute pression. Le montage du banc expérimental a demandé plusieurs mois de travail intensif et une bonne collaboration avec TOP-Industrie pour la validation de chaque étape des sécurités liées aux fortes pressions.

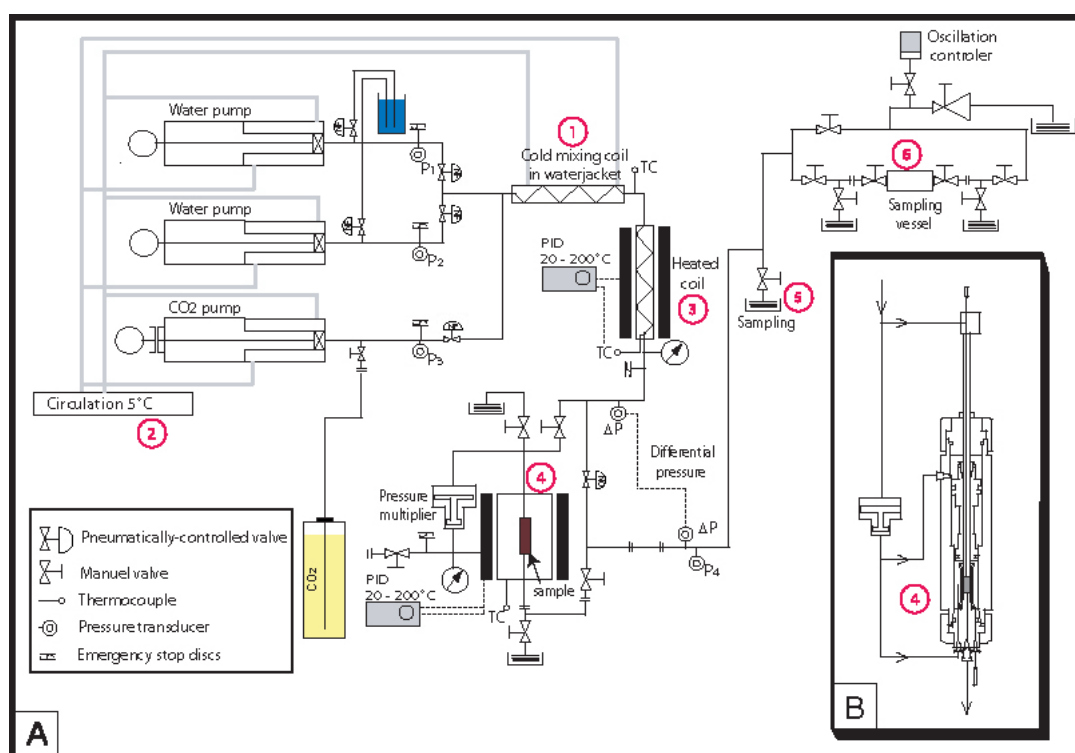


FIG. 5.1 – A : Schéma du dispositif expérimental ICARE-FT, B : Schéma détaillé de la cellule de percolation couplée au multiplicateur de pression.

L'appareillage est composé (cf. figure 5.1) de trois pompes à piston motorisées de 25 cm³ chacune ; deux d'entre elles étant destinées à la solution aqueuse et la troisième au CO₂ liquide. Le circuit en sortie de pompes est tout d'abord composé d'un serpentin long de 10 m servant de mélangeur à froid pour l'eau et le CO₂ liquide (1) ; l'ensemble pompes-serpentin est muni d'un circuit de refroidissement (2) composé d'un cryostat afin de maintenir une température constante de 5 °C. Une fois le CO₂ dissous dans le solvant, le mélange traverse alors un deuxième serpentin (3) long de 7 m régulé en température par un PID (Proportionnelle Intégrale Dérivée) ; à la sortie de celui-ci le fluide est alors dans les conditions de température et pression de l'expérience. Le processus de mélange permet d'obtenir un fluide fortement chargé en CO₂ dans des conditions de température et pression de CO₂ supercritique sans que celui-ci ne passe par ce domaine. Le graphique 5.2 explique clairement le processus

de mélange de la saumure avec le CO_2 liquide sous pression et à froid avant d'être chauffé.

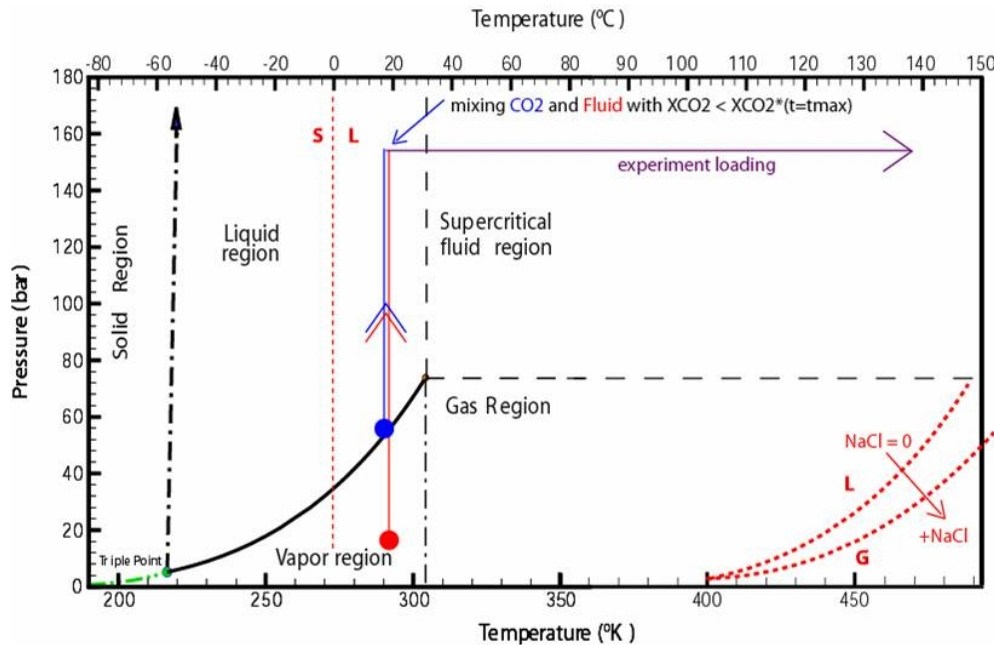


FIG. 5.2 – Diagramme P, T illustrant le protocole de mélange saumure- CO_2

Une fois le mélange réalisé, la solution aqueuse percole alors l'échantillon poreux situé dans la cellule de confinement thermalisée (4) puis il est ensuite échantillonné à pression atmosphérique en sortie du banc expérimental à l'aide d'une micro-vanne pointe (5) ou sous pression d'expérience (6). Le banc expérimental est d'autre part composé de multiples capteurs de pression et température placés en différents points stratégiques ainsi que d'un multiplicateur de pression nécessaire au confinement de l'échantillon percolé. Le multiplicateur a pour rôle de fournir à un circuit annexe une pression toujours 10 % supérieure à la pression d'injection. Ce circuit annexe alimente deux volumes "morts" de la cellule de confinement enveloppant l'échantillon d'une part (confinement radial) et au dessus du piston d'injection d'autre part (confinement axial). Il existe un capteur de pression en sortie de chaque pompe soit trois au total ; il s'agit de capteur Keller PA 35 X HTC à membrane de gamme 0-20 MPa avec une précision égale à 0.05 % de la valeur maximale de mesure du capteur. Un différentiel de pression "Rosemount" de gamme 0-3 MPa est placé de part et d'autre de l'échantillon poreux étudié. Ce capteur différentiel permet de mesurer en continu la variation de pression ΔP entre l'amont et l'aval de l'échantillon. Un quatrième capteur de pression Keller en hastelloy fonctionnant pour des pressions pouvant atteindre 20 MPa et des températures de 200 °C est situé en aval de l'échantillon percolé.

L'injection du fluide se fait à débit constant via les trois pompes à pistons. Deux d'entre elles fonctionnent en alternance afin d'injecter le fluide en continu. Le remplissage des pompes et la vidange dans le circuit sont assurés grâce à des électrovannes.

Le dispositif permet de réaliser des expériences de percolation avec différentes pressions partielles de CO_2 tel que $P_{\text{CO}_2} < P_{\text{Total}}$. Il est possible d'injecter la solution

saline saturée en CO_2 à des débits pouvant aller de 0.1 ml/min à 1.5 ml/min ce qui correspond à des perméabilités maximales et minimales de 200 mD et 0.2 mD.

Un système d'acquisition et de pilotage a été développé sous LabView (cf. figure 5.3). Il permet le contrôle du banc expérimental que ce soit au niveau de l'injection (vitesse d'injection, fraction de CO_2) de la prise de mesure et de l'enregistrement des paramètres (température, pression, ΔP).

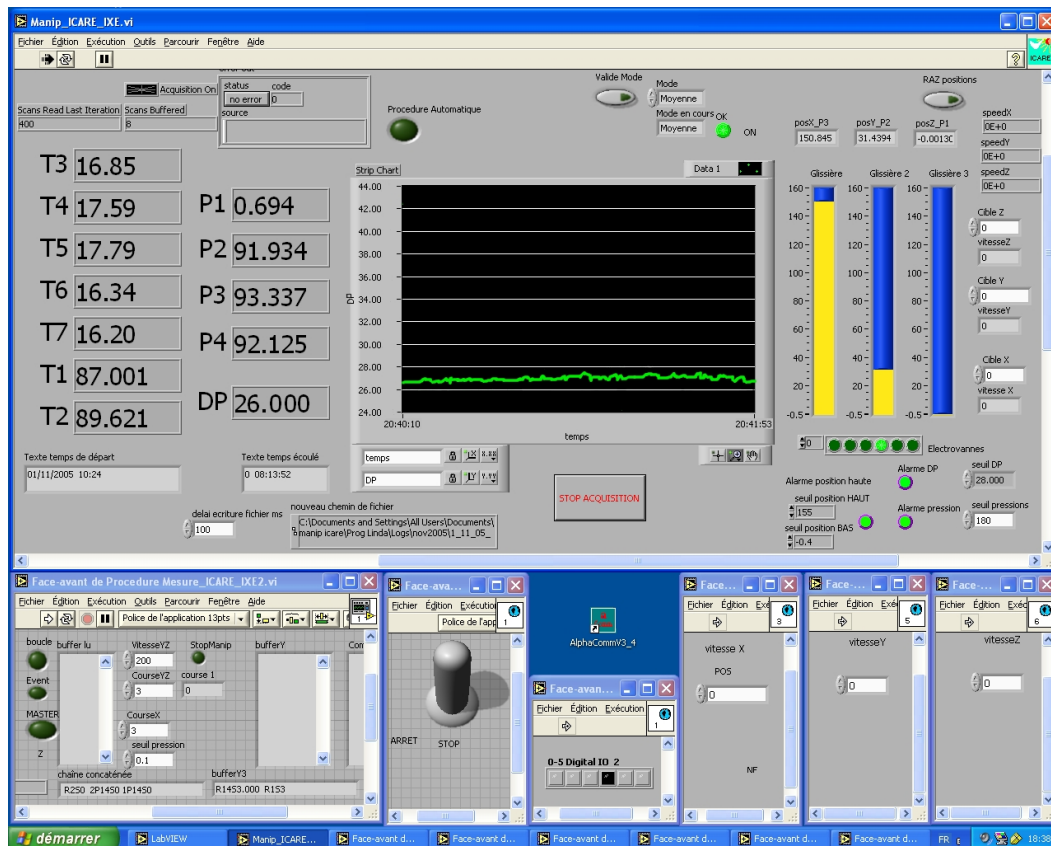


FIG. 5.3 – Programme LabView permettant de contrôler et piloter le banc de percolation Icare-FT. **En haut** : Code d'acquisition et de contrôle. A gauche : Températures et pressions en différents points du banc. Au centre : Graphique de la valeur de la pression différentielle au cours du temps. A droite : Position des trois pompes. **En bas** : Code de commande des moteurs.

5.2.2 Banc expérimental : ICARE-MicroLab

Ce deuxième banc expérimental a été réalisé en s'appuyant fortement sur notre expérience acquise lors de la confection du premier banc expérimental de type "plug-flow" (banc ICARE-FT).

Ce dispositif de type percolation en circuit fermé (cf. fig : 5.4) est complémentaire au banc ICARE-FT dans l'étude du stockage géologique du CO_2 . En effet, celui-ci permet de faire circuler en boucle fermée, une solution enrichie en CO_2 dans des

conditions de pressions et températures *in situ* (jusqu'à 200 °C et 20 MPa) à travers un échantillon naturel peu perméable et ainsi d'étudier le retour progressif à l'équilibre d'un fluide initialement fortement déséquilibré avec la roche. En particulier, cet équipement permet la réalisation d'expériences de longues durées et donc d'étudier les réactions chimiques depuis une eau très chargée en CO₂ jusqu'à l'état d'équilibre entre le fluide et l'échantillon.



FIG. 5.4 – Photo du banc expérimental ICARE-MicroLab

Le schéma de principe est illustré sur la figure 5.5. Le banc expérimental est composé de deux pompes de 100 ml chacune, d'une cellule de confinement, dans laquelle est situé l'échantillon percolé, liée à un système de confinement. La cellule de confinement est dite "flottante" de par son confinement hydraulique qui minimise les contraintes sur l'échantillon. Le banc est muni de nombreux capteurs de pressions afin de suivre en continu les variations mais également d'un capteur de pression différentielle qui permet de mesurer en permanence la variation de pression entre l'entrée et la sortie de l'échantillon (identique au banc expérimental ICARE-FT). Ce système nous donne donc la possibilité de mesurer les variations de perméabilité tout au long de l'équilibrage d'un fluide chargé en CO₂ avec un échantillon naturel et ainsi de suivre les étapes de dissolution et de précipitation en suivant un volume de fluide se déplaçant dans le milieu après injection.

Un protocole d'échantillonnage du fluide a été mis en place afin d'analyser le volume de CO₂ dissous d'une part, et les concentrations des différents ions en solutions d'autre part. Les contraintes d'un prélèvement sur un tel dispositif sont telles que la pression doit être maintenue constante pendant le prélèvement et le volume prélevé doit être minimal pour n'engendrer aucune perturbation du système (nous rappelons qu'il s'agit d'un dispositif à circuit fermé). Pour cela nous avons développé un système

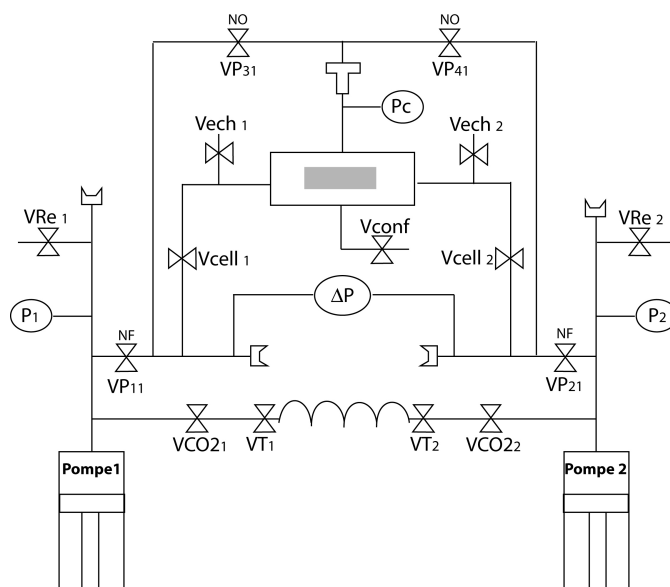


FIG. 5.5 – Schéma simplifié du banc expérimental ICARE-MicroLab

de micro-prélèvement en ligne (cf. fig 5.6), qui permet d'échantillonner un volume de fluide de l'ordre du cm^3 avec une seringue à compensation de pression. Une fois le volume prélevé, la technique de mesure développée est la suivante :

- refroidissement sous pression de l'échantillon prélevé,
- décompression verticale par recul du piston pour favoriser le dégazage du CO_2 ,
- mesure du volume total occupé à pression atmosphérique du fluide + CO_2 ,
- calcul de la fraction de CO_2 ,
- analyse du fluide restant par ICP-AES pour l'analyse des cations.

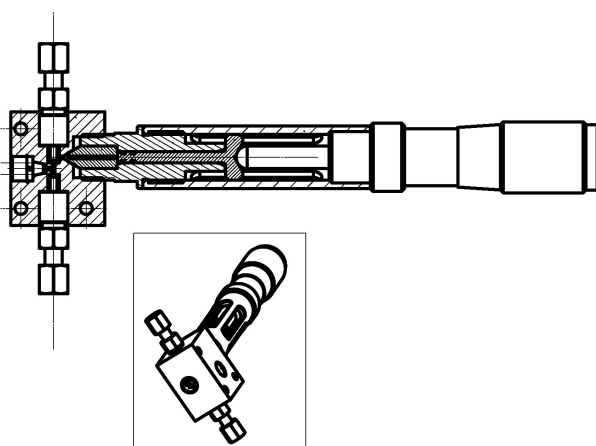


FIG. 5.6 – Schéma de la seringue à compensation de pression.

Un code de commande sous LabView (cf. figure 5.7) a également été développé pour ce dispositif expérimental. La communication via le banc ICARE-MicroLab est établie par l'intermédiaire de différents modules d'acquisition RedLion. Ces modules permettent d'acquérir en continu de nombreux paramètres tels que la température, la pression totale, la pression différentielle de part et d'autre de l'échantillon, la position

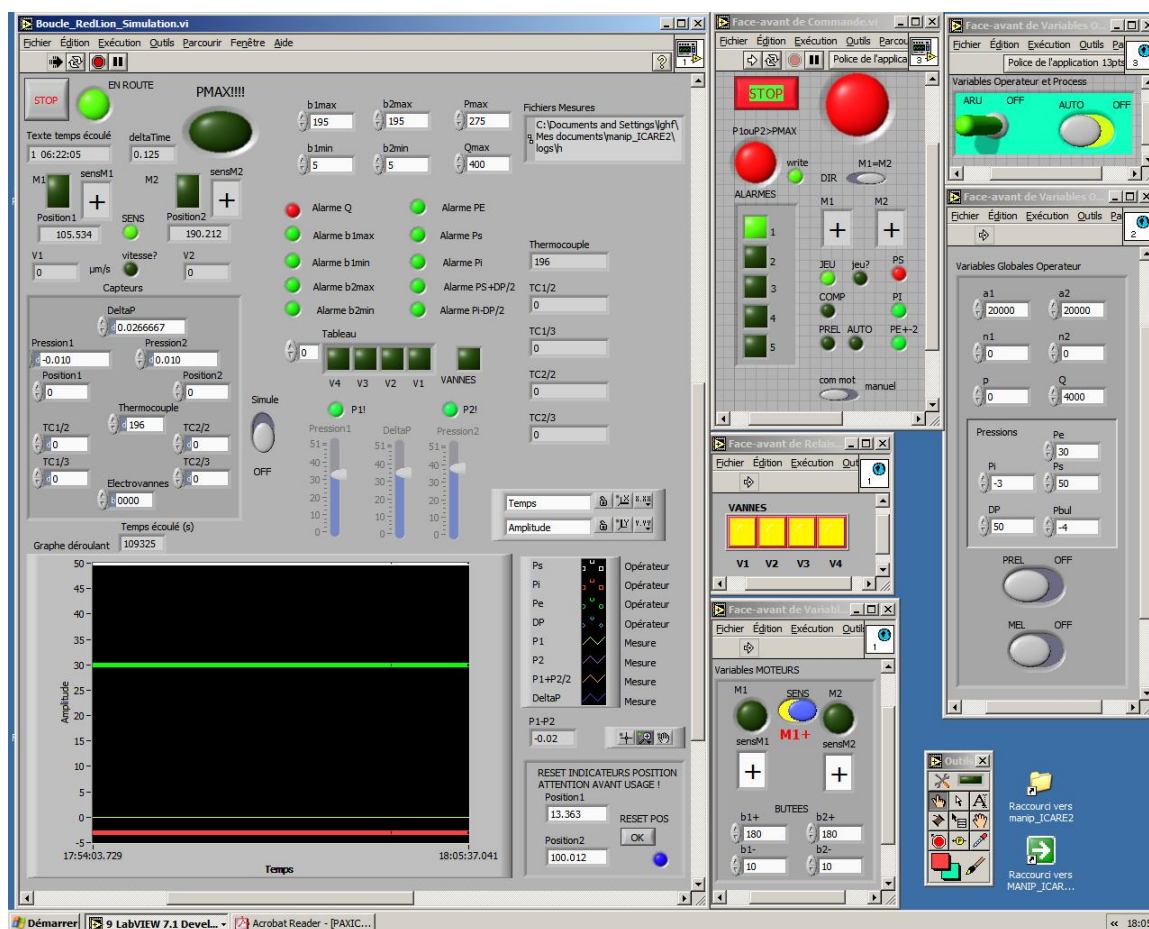


FIG. 5.7 – Programme LabVIEW permettant de contrôler et piloter le banc de percolation ICARE-MicroLab. **A droite** : Code d'acquisition. **Au centre** : Code de contrôle. **A gauche** : Code de commande des moteurs

des pompes, Le protocole de fonctionnement du banc (boucle de commande, acquisition et contrôle) a demandé un travail de longue haleine afin de prévoir toutes les configurations possibles et palier à tous les problèmes de sécurité (cf. figure 5.8). Ce code permet donc de contrôler les différents paramètres du banc, d'enregistrer des données aux cours des manipulations et de sécuriser le système (gestion des coupures de courant, montée brutale de la pression, changement brusque de la température, ...).

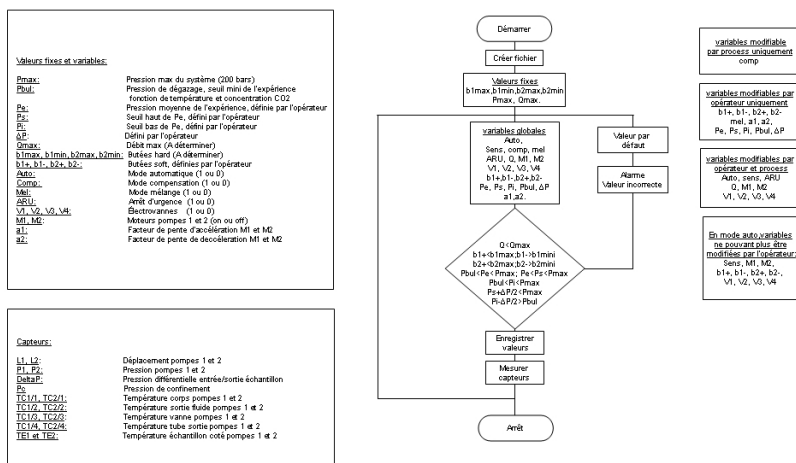
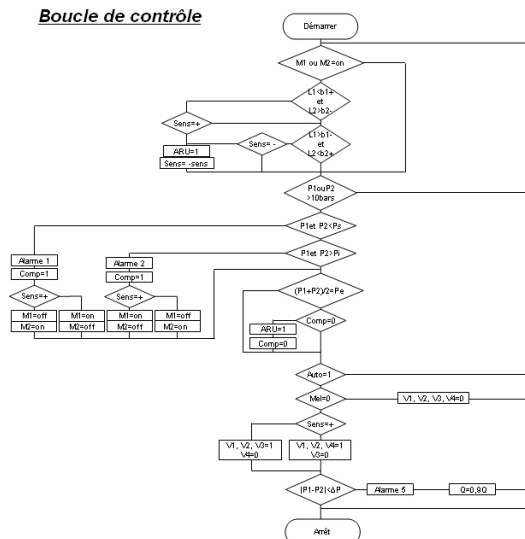
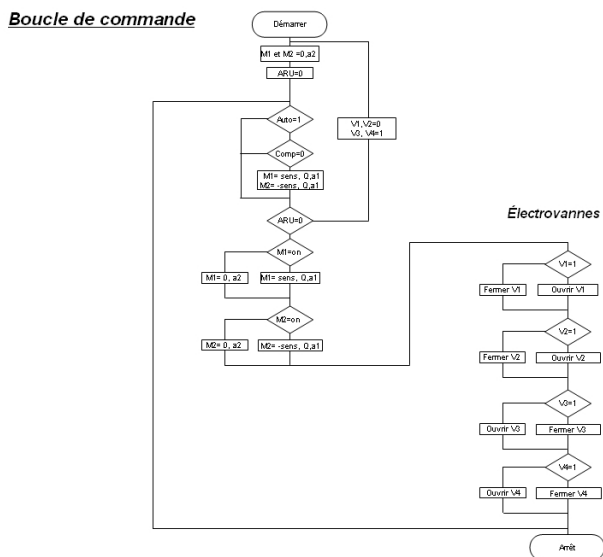


FIG. 5.8 – Algorithme des boucles de commande, contrôle et acquisition.

5.3 Protocole expérimental-Modes opératoires

La mise en place d'une expérience est relativement longue. Dans un premier temps, on sélectionne les échantillons intéressants pour notre étude. Les échantillons sélectionnés sont analysés par diffraction aux rayons X (DRX) et au microscope électronique à balayage (MEB) afin de connaître leur composition exacte. L'objectif de cette thèse étant d'étudier la réactivité des roches sédimentaires (en particulier les roches carbonatées) avec un fluide chargé en CO_2 , il est important de connaître la composition chimique des échantillons (calcite, dolomite, sidérite, quartz, impuretés, ...). Une étude texturale des échantillons est également effectuée avant chaque expérience. Cette étude est menée en partie au MEB mais principalement via la tomographie RX (3D) de l'échantillon. L'imagerie 3D des échantillons permet de connaître la porosité des échantillons percolés avant chaque expérience mais aussi d'avoir une idée de l'hétérogénéité des échantillons. Une fois chaque échantillon caractérisé (structure (Tomographie, MEB); chimie (DRX, MEB)), on prépare artificiellement l'eau à l'équilibre thermodynamique (à température d'expérience) avec chaque échantillon. Les propriétés chimiques de ces eaux sont obtenues par modélisation à l'aide des codes géochimiques CHESS ou PHREEQ-C et dans la mesure du possible, comparées avec les données fournies par TOTAL sur les eaux de réservoirs. Ces logiciels nous permettent également de calculer le pH de l'eau injectée dans les échantillons, c.à.d. l'eau à l'équilibre thermodynamique à température d'expérience, chargé en CO_2 . Les eaux sont alors réalisées à partir de poudres telles que CaCl_2 pour le calcium, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ pour le magnésium, Mn liquide à 1000 $\mu\text{g/ml}$ pour le manganèse, NaHCO_3 pour les carbonates et bien sûr NaCl pour la salinité de l'eau.

5.3.1 Choix des échantillons étudiés

L'objectif étant de caractériser les conséquences de l'injection de CO_2 dans des réservoirs carbonatés, nous avons orienté nos recherches vers des échantillons de calcaire ayant une perméabilité et une porosité initiales compatibles avec nos dispositifs. L'autre condition principale dans le choix de nos échantillons est que ceux-ci soient représentatifs de réservoirs naturels. Nous avons donc porté notre choix vers le réservoir de Mondeville dans le bassin parisien. D'autre part, l'étanchéité des couvertures argileuses est étudié à l'aide d'échantillons de Tournemire qui représentent de bons analogues aux argilites de Bure.

Minéralogie des échantillons de Mondeville

L'ensemble de nos expériences a donc été réalisé sur des échantillons de la carotte n°1 (1631,70 m - 1640,70 m) du forage d'exploration MONDEVILLE-1 foré en 1989 par ELF AQUITAINE dans le bassin parisien. Le réservoir calcaire carotté est d'âge Callovien Inférieur. Il s'est déposé dans des conditions marine et littorale, et plus particulièrement dans un environnement de barre carbonatée. Les échantillons étudiés sont issus d'un calcaire grainstone à gravelles et à oolites avec bioclastes (d'échinodermes en particulier mais aussi de lamellibranches, bryozoaires et brachiopodes, cf. figure 5.9) dont le faciès correspond à un dépôt d'arrière-barre (77.7% de Calcite -

Bioclasts+ooids; 8.7% de Calcite - sparite; 9.6 de Calcite - micrite). La diagénèse subie par ce calcaire est une cimentation initiée par le développement d'une frange granulaire (ou d'un nourrissage des grains) suivie du colmatage partiel des pores initiaux par une calcite en mosaïque irrégulière. Ce calcaire est chimiquement composé à 100% de carbonate de calcium (Ca-99%, Mg-1%).

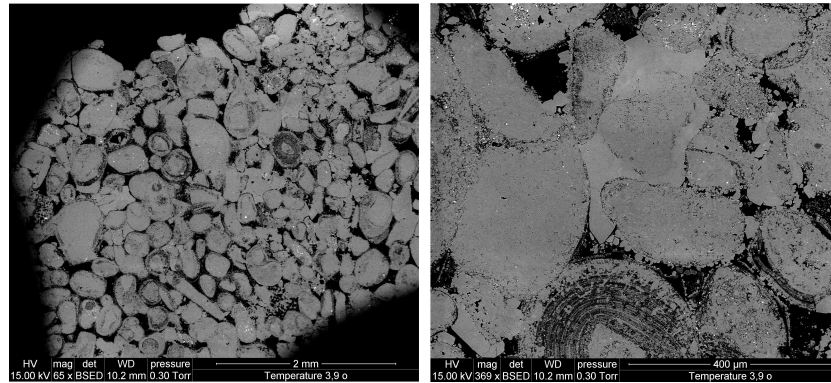


FIG. 5.9 – Observation de lames minces de l'échantillon calcaire de MonDeVille

Minéralogie des argilites

Les échantillons d'argilite étudiés proviennent du tunnel de Tournemire situé dans l'Aveyron dans le sud de la France (cf. figure 5.10). Le massif de Tournemire appartient au grand ensemble des Causses, située dans la partie sud-orientale du Massif Central. Le tunnel de Tournemire, située à proximité de la commune de Tournemire, relie la vallée du Souizon à la vallée du Cernon. Il traverse, sur une grande partie, une formation argileuse toarcienne indurée (cf. figure 5.11).

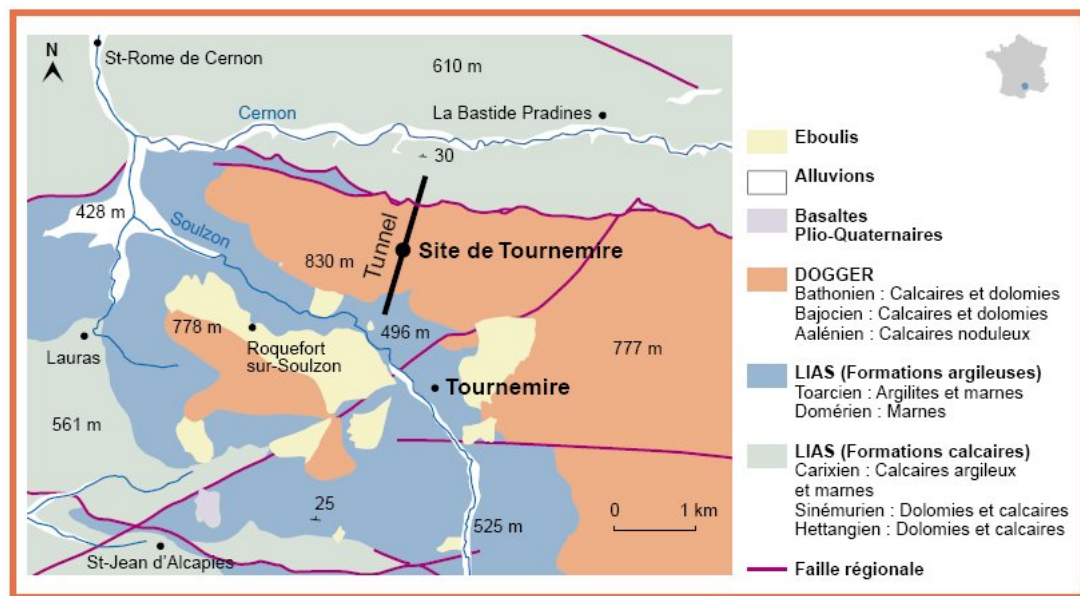


FIG. 5.10 – Localisation du tunnel de Tournemire

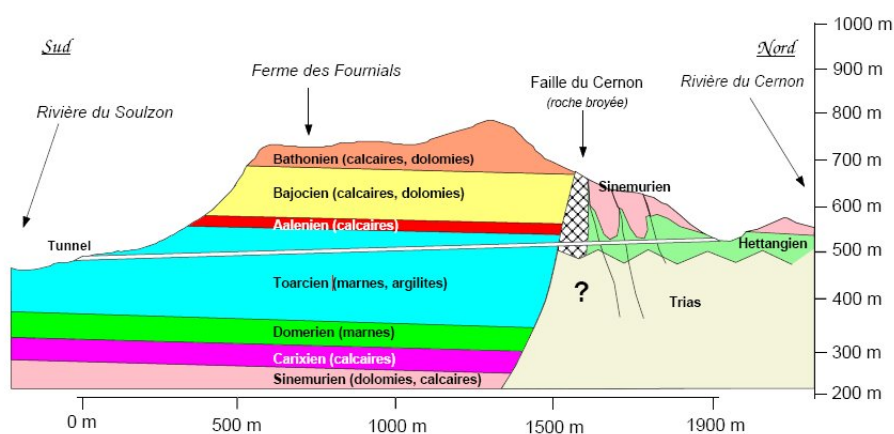


FIG. 5.11 – Coupe géologique schématisée du massif de Tournemire d'après Patriarche (2004).

La composition minéralogique des échantillons étudiés est (cf. figure 5.12) :

- 25% calcite,
- 2% siderite,
- 25% quartz,
- 45% argile (24% kaolinite, 10% micas (muscovite), 10% interstratifié illite/smectite et 1% chlorite),
- 3% pyrite.

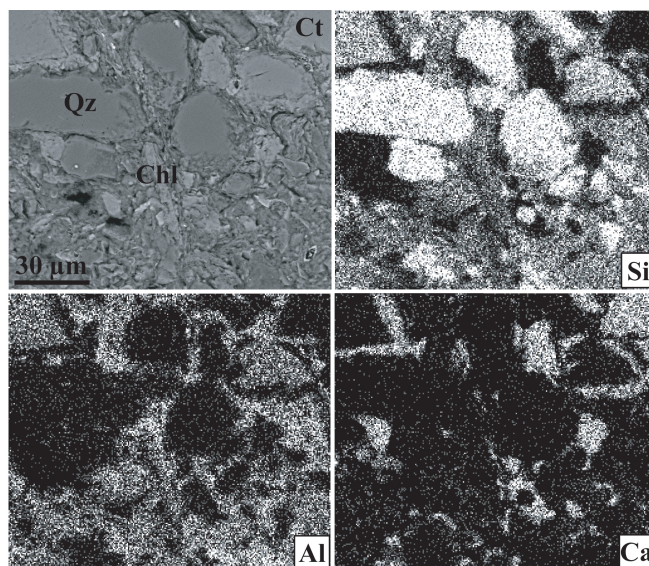


FIG. 5.12 – Cartographie élémentaire des échantillons d'argilite de Tournemire réalisée au MEB.

Grandeurs caractéristiques des échantillons

Les échantillons étudiés sont des carottes de diamètre $D = 9$ mm et de longueur $L = 18$ mm. Les échantillons présentent de telles dimension afin d'utiliser efficacement la microtomographie RX sur l'ensemble de l'échantillon et avoir ainsi une image 3D du réseau poral à une résolution de $5.06 \mu\text{m}$. Le diamètre des pores étant de l'ordre de 0.2 mm et le diamètre macroscopique des oolithes de l'ordre de 0.2 mm, la microtomographie couplée à la microscopie électronique à balayage apporte une bonne résolution pour l'étude structurale et chimique de ces échantillons. L'étude de la microporosité et des micro-cristaux (composant les oolithes) est réalisée via la microscopie électronique en transmission qui est plus adaptée à ces tailles caractéristiques ($\sim 1\mu\text{m}$).

5.3.2 Mise en place de l'échantillon

La préparation du banc expérimental nécessite un peu plus d'une journée, sans compter les étapes de rinçage du banc. L'échantillon est tout d'abord placé dans la cellule de percolation, puis les trois pompes du dispositif sont vidées et placées en butée. Le vide est alors fait dans l'ensemble du dispositif (cellule de percolation, pompes, multiplicateur de pression, serpentins, ...). Une fois le vide atteint, le dispositif est rempli d'eau à l'équilibre et l'échantillon est saturé avec cette même eau. Les deux pompes à eau sont remplies avec cette même dite eau tandis que la troisième pompe consacrée au CO_2 est remplie lentement à 60 bar et à froid de CO_2 liquide. Le circuit annexe du multiplicateur est rempli quant à lui d'eau déminéralisée.

L'ensemble du banc expérimental est alors monté lentement sous pression ainsi que le confinement via le multiplicateur de pression. Une fois la pression d'expérience atteinte, le serpentin chauffant et la cellule de percolation sont chauffés jusqu'à température d'expérience souhaitée. La pression du circuit est régulée pendant la chauffe pour être maintenue à pression d'expérience. Une fois la pression et la température d'expérience atteintes, l'injection de l'eau à l'équilibre chargée en CO_2 est alors déclenchée. Le fluide percolé est échantillonné, acidifié et analysé par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrophotometer) pour l'analyse des majeurs.

Après chaque expérience, les échantillons percolés sont dans un premier temps microtomographiés pour mesurer l'évolution des propriétés structurales, avant d'être étudiés sur lame mince par microscopie électronique.

5.3.3 Suivi des grandeurs macroscopiques : k et ϕ

L'évolution de la perméabilité et de la porosité d'un milieu poreux peut être attribuée à un processus de dissolution ou de précipitation. Ces processus sont étudiés ici par la mesure de la variation de perméabilité, par la mesure de la concentration en éléments majeurs dans l'effluent et par l'analyse d'imagerie tomographique par rayon X. De part la nature non destructive de la microtomographie RX, nous pouvons observer la progression de la réaction chimique tout au long de l'échantillon poreux et les changements morphologiques reliés. Il est donc possible d'étudier l'action des réactions chimiques sur les modifications structurales et les variations de porosité et

perméabilité.

Les variations de perméabilité $k(t)$ sont mesurées tout au long de l'expérience de percolation via la mesure de la pression différentielle entre l'entrée et la sortie de l'échantillon percolé. Comme énoncé dans la section 2.2.3, la loi de Darcy permet de relier la variation de la différence de pression ΔP (Pa) avec le débit Q (m³/s) et la perméabilité de l'échantillon k (m²) :

$$k = -\frac{\mu Q L}{S \Delta P}$$

où L est la longueur de l'échantillon dans la direction de l'écoulement (m), S est la section de l'échantillon (m²) et μ est la viscosité dynamique du fluide (Pa.s).

La porosité est mesurée via l'imagerie tomographique avant et après chaque expérience (cf. §6.1). La variation de porosité au cours du temps $\phi(t)$ est obtenue par l'analyse chimique du fluide percolé. En effet, étant donné que les échantillons étudiés sont composés essentiellement de calcite (99%), il est possible de calculer le volume de carbonate de calcium dissous (V_{CaCO_3}) de la manière suivante :

$$V_{CaCO_3} = \frac{\Delta Ca \times Q \times \Delta t \times M_{CaCO_3}}{M_{Ca} \times \rho_{CaCO_3}},$$

avec Q le débit, Δt l'intervalle de temps, ΔCa la concentration en Ca^{2+} dans la solution en sortie en ppm, M_x la masse molaire de l'élément x et ρ_{CaCO_3} la masse volumique de carbonate de calcium (2.7 g/cm³). La porosité macroscopique de l'échantillon $\phi(t)$ est alors obtenue pour chaque temps t par :

$$\phi = \phi_0 + 100 \times \frac{V_{CaCO_3}}{V}$$

avec ϕ_0 la porosité initiale et V_{CaCO_3} le volume total.

Chapitre 6

Étude de l'évolution des propriétés structurales par Imagerie

6.1 Tomographie RX : descriptif et méthode

La **tomographie** regroupe l'ensemble des méthodes non-destructives permettant d'étudier la composition et la structure interne d'un objet opaque. Son nom vient du grec tomos (section) et graphein (écrire). Elle permet de cartographier en trois dimensions un ou plusieurs paramètres physiques, grâce à des coupes calculées à partir de mesures d'ondes ou de rayonnements émis, transmis ou réfléchis par l'objet étudié. Plusieurs méthodes sont disponibles comme la tomographie ultra-sonore, magnétique, électrique, à neutron, à rayons X ou gamma. La méthode utilisée dans le cadre de ce travail de thèse et largement utilisée dans le domaine médical et industriel est la tomographie à rayons X (RX).

Cette section présente la technique de tomographie RX et son utilisation dans l'étude de nos échantillons. L'objectif est de donner au lecteur les quelques éléments nécessaires pour mieux appréhender l'utilisation de la technique dans notre étude et comprendre les choix effectués afin d'adapter au mieux la technique aux objectifs de ce travail de thèse.

6.1.1 Historique et principe de la tomographie RX

La tomographie RX repose sur les mêmes phénomènes physiques d'interaction rayonnement/matière que la radiographie RX conventionnelle et est issue directement de la radiologie médicale. C'est au XX^{ème} siècle que se sont développées les grandes techniques de contrôle non destructif (CND) basées sur l'utilisation de rayonnements ionisants. La tomographie RX utilisant l'émission découverte par Röntgen (1895) fait partie de ces techniques de CND dont elle est la cadette. Les fondements de la tomographie remontent vers 1917 lorsque Radon exprima le principe de la reconstruction des formes à partir d'éléments d'informations périphériques. Oldendorf (1961) et Cormack (1963) tentèrent les premiers la mesure de très faibles différences de densité à l'aide de détecteurs en cristaux sensibles à la place de films et proposèrent une théorie de la reconstitution de l'image par ordinateur. Le dernier quart de siècle offrit à la technique de connaître un extraordinaire développement dans le domaine

médical. Des applications industrielles virent logiquement le jour. La tomographie RX est devenue une véritable méthode de contrôle industriel et ce dans des domaines aussi variés que l'aéronautique, la métallurgie des poudres, le secteur automobile, l'armement, les matériaux composites ou plastiques, l'archéologie, les sciences du vivant, la pétrochimie ou l'agroalimentaire. Par la suite, le couplage des techniques de microtomographie avec les microfaisceaux de rayons X obtenus à partir de rayonnement synchrotron a permis le développement de la tomographie RX avec une résolution de l'ordre du micromètre et la possibilité de cartographier un élément chimique donné en accordant la longueur d'onde de part et d'autre du seuil d'absorption de l'élément considéré.

Le développement de ces procédés d'imagerie est lié au développement de l'informatique. En effet, bien que le problème mathématique sous-jacent ait été résolu par Radon (1917), l'essor de ces techniques est dû à l'apparition de la tomographie assistée par ordinateur (TAO). Elle est plus communément appelée "Computerized Tomography" (CT). La CT est basée sur deux systèmes complémentaires :

- le système d'acquisition : il est composé d'une source de rayonnement et d'un détecteur. Il fournit les données 1D (respectivement 2D) pour la reconstruction de l'image 2D (respectivement 3D). Sa géométrie définit les paramètres de la reconstruction.
- le système de traitement : à partir des données, ce système va reconstruire l'image 2D ou 3D en utilisant des méthodes de reconstruction adaptées à la géométrie d'acquisition.

6.1.2 Système d'acquisition

Le dispositif expérimental de base est composé d'une source de rayonnement qui produit l'énergie excitatrice (par exemple le synchrotron) ; d'un système mécanique de positionnement, d'un collimateur et d'un détecteur de rayonnement transmis (cf. figure 6.1). Tout le dispositif est associé à un système électronique pour l'acquisition des informations résultantes et un ordinateur pour la reconstruction, le stockage et l'analyse d'images. Par la suite, à l'aide de traitements avancés, ces images numériques fournissent des paramètres quantitatifs inaccessibles aux autres méthodes de CND. Ces techniques d'analyses seront développées dans la section suivante.

À l'ESRF - Grenoble, l'énergie excitatrice est produite via un synchrotron (pour de plus amples informations sur le dispositif dirigez vous vers <http://www.esrf.fr>). Le rayonnement synchrotron n'est autre qu'une onde électromagnétique, issue de l'accélération des électrons de faibles masses occasionnée par la courbure de la trajectoire. Ce rayonnement est collecté à différents endroits du tore : les lignes de lumière. Chaque faisceau lumineux rencontre ensuite des lentilles, miroirs ou monochromateurs afin de sélectionner la gamme de longueurs d'ondes et de modifier les caractéristiques du faisceau (taille, divergence) qui sera utilisé dans l'expérience. "Au bout" de chaque ligne de lumière est monté un échantillon de matière servant de cible. Les électrons éjectés lors de l'interaction du faisceau incident avec la cible sont détectés par des appareils de mesure ponctuels, linéaires ou bidimensionnels (caméra CCD, image plate). La caméra CCD placée en bout de ligne acquiert donc des radiographies en niveau de gris (2048×2048 pxls). Sachant que le niveau d'atténuation dépend des propriétés

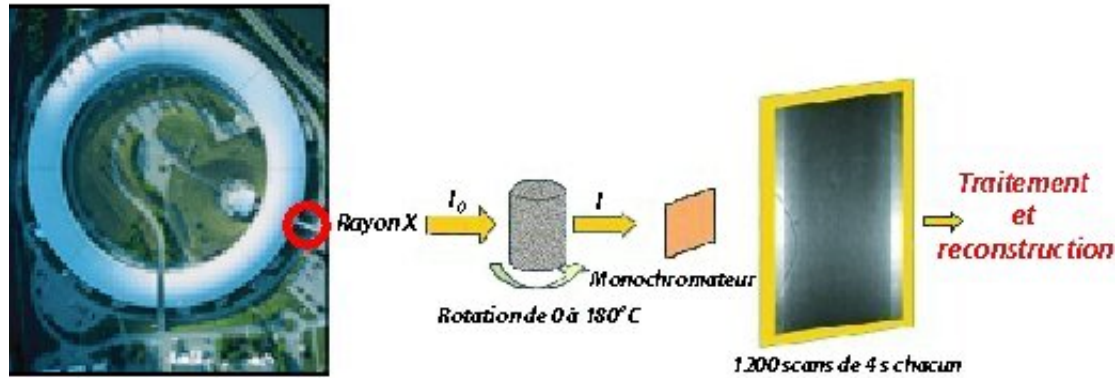


FIG. 6.1 – Photographie de l'anneau synchrotron (ESRF-Grenoble) et schéma simplifié du dispositif depuis la ligne de lumière à la caméra CCD d'acquisition.

physiques et chimiques de la matière et également des caractéristiques du rayonnement qui peut être défini par sa fréquence, sa longueur d'onde et son énergie, il est possible d'obtenir des nombreuses informations sur l'échantillon (absence de matière, porosité, fissure, hétérogénéité, anisotropie de densité ou de composition ...).

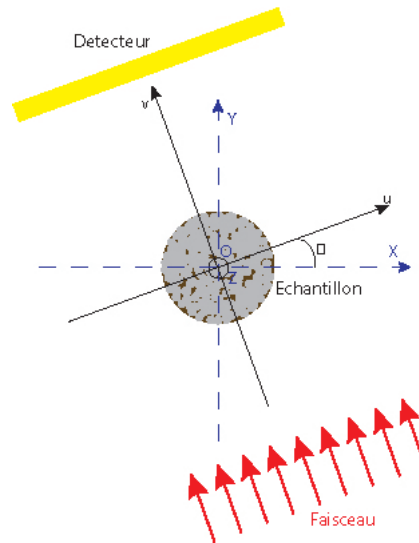


FIG. 6.2 – Définitions des axes (z est perpendiculaire à la figure) et notations, d'après Bernard (2005)

Concrètement, l'acquisition des données de tomographie consiste à enregistrer dans le plan (u, z) du détecteur l'énergie résiduelle du faisceau après sa traversée de l'échantillon (cf. figure 6.2). Cet enregistrement est similaire à une radiographie pour l'angle θ . Suivant la technique et la résolution souhaitées, le nombre de radiographies sur un demi-tour (et donc pour des valeurs de θ entre 0 et π) est compris entre quelques centaines et un millier. Dans nos cas d'études, nous réalisons 1500 radiographies. A partir de l'ensemble de ces radiographies mesurées lors de la phase d'acquisition (plus

quelques images supplémentaires permettant de contrôler l'homogénéité du faisceau incident et de caractériser le bruit de fond du système d'acquisition) il est possible de reconstruire numériquement une image 3D du coefficient d'absorption du faisceau par l'échantillon.

6.1.3 Analyses et traitements des images

Plusieurs étapes sont nécessaires à une bonne reconstruction 3D de l'échantillon.

Dans un premier temps, on construit ce qu'on appelle un sinogramme (cf. figure 6.3) pour chacune des sections (c.à.d. à z constant). Cette construction est particulièrement intéressante dans le cas d'un rayonnement synchrotron puisque celui-ci est parfaitement parallèle et que le flux de photons mesuré ne dépend donc que de l'échantillon. Le sinogramme représente donc l'absorption du faisceau par les points de l'échantillon vérifiant la relation suivante (si le repère (x, y) est lié à l'échantillon) :

$$u = x \cos \theta + y \sin \theta. \quad (6.1)$$

Si l'absorption est déterminée par le paramètre physique f (généralement la densité), on définit :

$$P(u, z_j, \theta) = \int_{\text{rayon}} f(x, y, z_j) dv \quad (6.2)$$

où u vérifie la relation (6.1). $p(u, z_j, \theta)$ est la transformée de Radon de $f(x, y)$. La reconstruction consiste à retrouver $f(x, y)$ à partir du sinogramme construit en combinant l'ensemble des projections mesurées lors de la phase d'acquisition. Il s'agit d'inverser la transformée de Radon. Le programme utilisé pour cette inversion est HST, basé sur la rétro projection filtrée et développé à l'ESRF par Hammersley (2001).

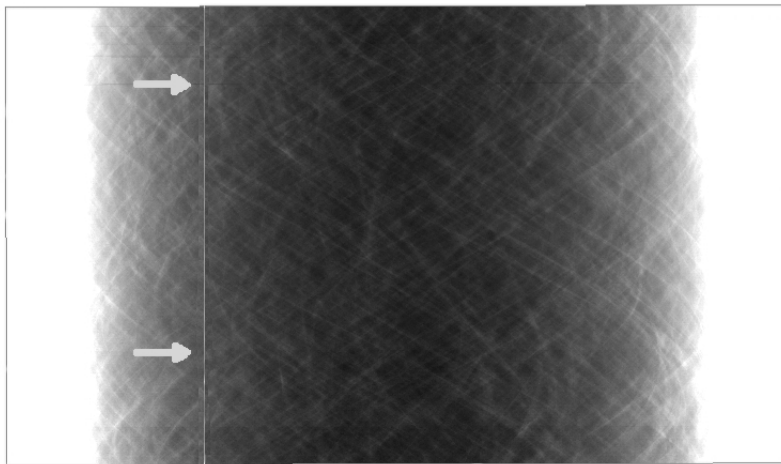


FIG. 6.3 – Exemple de sinogramme

Deux types d'artefacts

Cependant, comme tous les problèmes inverses, l'inversion de la transformée de Radon est une opération sensible aux bruits présents lors de l'acquisition. De nombreuses précautions sont prises lors des expériences afin d'obtenir un rapport signal/bruit aussi élevé que possible. Il reste cependant de nombreuses sources de bruit difficiles à contrôler. Des pré-traitements sur les radiographies brutes peuvent atténuer ces effets.

- Les points chauds :

Lors de l'acquisition, l'échantillon absorbe une certaine fraction des photons du faisceau synchrotron (c'est ce que l'on mesure). Une partie de l'énergie correspondant à ces photons absorbés peut être ré-émise suivant des directions aléatoires sous forme de photons de fréquences différentes de celle du faisceau incident. Le capteur CCD de la caméra est prévu pour recevoir la lumière visible venant du scintillateur. Si un des photons ré-émis par l'échantillon atteint ce capteur, il générera un bruit impulsionnel de forte intensité. Cela se traduira sur le sinogramme de l'échantillon par la présence de pics d'intensité. La conséquence directe de ces pics d'intensité sur les volumes reconstruits est l'apparition de traces linéaires dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation. Les sections paraissent rayées. Vu la nature impulsionnelle de ce bruit, un filtre médian est bien approprié. Cependant, les sinogrammes étant très fluctuants par nature, il serait néfaste d'appliquer un filtre médian classique (une partie du signal serait détruite) et il ne faut l'appliquer qu'aux impulsions ayant une intensité supérieure à un paramètre ajustable. Il s'agit d'un filtre médian conditionnel : chaque pixel de chaque radiographie est comparé au médian de son voisinage (neuf pixels voisins) et la valeur de ce pixel est remplacée par ce médian si le rapport valeur/médian est plus grand que P_{fm} , le paramètre choisi.

La difficulté principale dans l'utilisation de ce type de filtre est le choix du paramètre P_{fm} . Après différents essais sur plusieurs exemples et en accord avec les données accumulées par les membres de l'équipe de la ligne de lumière ID19 de l'ESRF, il semble que $P_{fm} = 1,1$ donne de bons résultats. Aujourd'hui cette technique est directement utilisée lors de la reconstruction des sinogrammes à l'ESRF via le programme HST.

- Les ring-artefacts :

La reconstruction du coefficient d'absorption à partir des radiographies (équations 6.1 et 6.2) est une opération où l'on passe d'un repère en coordonnées cylindriques (u, θ, z) à un repère cartésien (x, y, z) . Il est donc normal que les effets du bruit soient "organisés" en cercles concentriques (cf. vue agrandie de la figure 6.4).

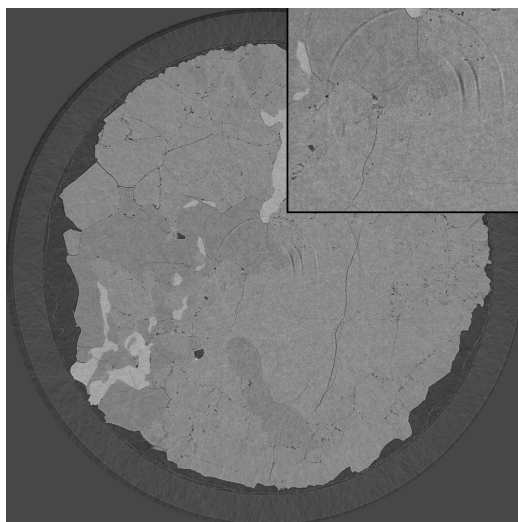


FIG. 6.4 – Exemple de ring artefact. Gauche : section complète en z , en haut à droite : vue agrandie de la zone centrale.

La cause de ces artefacts est à rechercher dans les caractéristiques du capteur lui-même. Une des hypothèses centrales pour la reconstruction est que le capteur est linéaire. Connaissant la position de la section présentée figure 6.4, il est possible de déterminer la ligne du capteur CCD de la caméra qui est à examiner. Le rayon des artefacts et la position de l'axe de rotation permettent la détermination précise des pixels pouvant être à l'origine du problème. Les pixels identifiés ont des valeurs nettement différentes de celles de leurs voisins. La méthode de reconstruction ne permettant pas de prendre en compte les non-linéarités, nous avons éliminé ces pixels sur toutes les images en remplaçant leur valeur par la moyenne des voisins sur une même ligne.

Tous les ring-artefacts sont dûs au comportement non linéaire de certains pixels. Lorsque l'on considère le sinogramme d'une section dont l'image est affectée par un (ou des) ring-artefact(s), celui-ci comporte des traces verticales (cf. figure 6.3). En effet, les cercles dans un repère cartésien (la section) donnent des droites dans un repère cylindrique (le sinogramme). A noter que les ring-artefacts ne sont pas des cercles complets car l'acquisition ne se fait que sur un demi-cercle (angle total de π), la reconstruction s'effectue sur le volume complet en utilisant une relation de symétrie.

Il s'agit donc d'éliminer les droites visibles sur les sinogrammes. Pour les mettre en évidence on utilise la variation en u de la moyenne suivant θ (repère figure 6.3, résultat figure 6.5). La méthode actuellement utilisée lors de la reconstruction consiste à calculer la différence entre le sinogramme moyen (figure 6.5) et le même sinogramme lissé de façon à éliminer les variations brusques. Aux points où cette différence dépasse un seuil donné, la moyenne est remplacée par la moyenne lissée. Ensuite le sinogramme est corrigé en chaque point en soustrayant la moyenne et en ajoutant la moyenne corrigée.

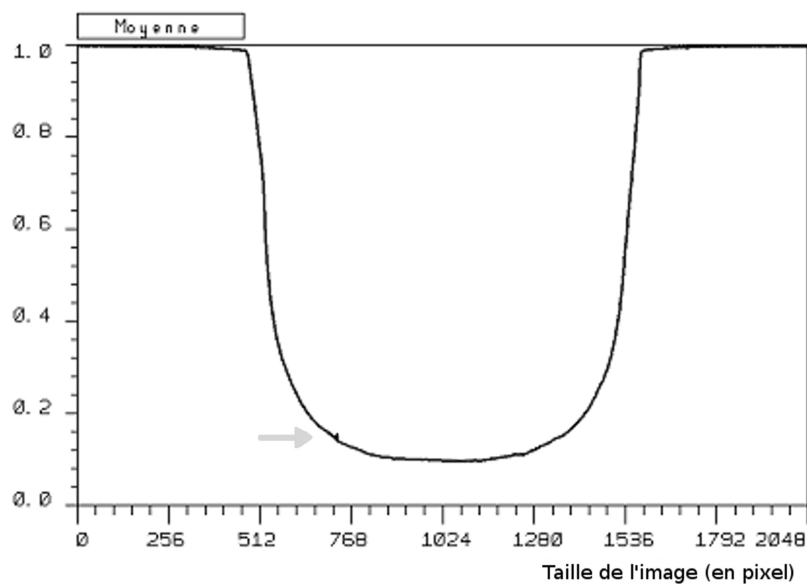


FIG. 6.5 – Variation suivant u de la moyenne en θ du sinogramme d'une section présentant un ring-artefact.

La segmentation

Après traitement des données brutes et reconstruction de la distribution 3D du coefficient d'absorption des rayons X, l'étape suivante consiste à segmenter cette image 3D en différents domaines correspondant aux différents matériaux constituant l'échantillon. Cette étape de segmentation peut être facilitée par des filtrages des données 3D reconstruites (en particulier le filtre médian 3D qui a la propriété très intéressante de ne pas trop affecter les gradients et donc qui préserve les frontières, Nikolaidis and Pitas (2001)). La segmentation est une étape déterminante dans le traitement des images qui peut engendrer des erreurs de calculs importantes par la suite. La segmentation des images 3D est un domaine très actif de la recherche en traitement d'image (Revol-Muller et al. (2002)) et nous nous limiterons ici à la segmentation par seuillage qui est bien adaptée aux milieux poreux ayant un, voire deux, constituants solides. C'est le cas pour nos échantillons de carbonate de Mondeville.

Cette segmentation par seuillage s'effectue principalement à partir de l'histogramme des valeurs en chaque voxel de l'image 3D. La figure 6.6 montre un exemple d'histogramme utilisé pour la segmentation de nos images 3D. L'intérêt du filtrage médian 3D est évident dans ce cas. Dans le cas de nos échantillons, où il n'y a que deux domaines (l'espace poral et le carbonate), le choix d'un seuil est guidé par le raisonnement suivant :

- les voxels se répartissent en trois catégories : ceux appartenant totalement à l'espace poral, ceux appartenant totalement à la phase solide, ceux appartenant aux deux phases ;
- les voxels appartenant à une seule phase ont un coefficient moyen d'absorption des rayons X égal à celui de la phase pure considérée auquel s'ajoute un certain

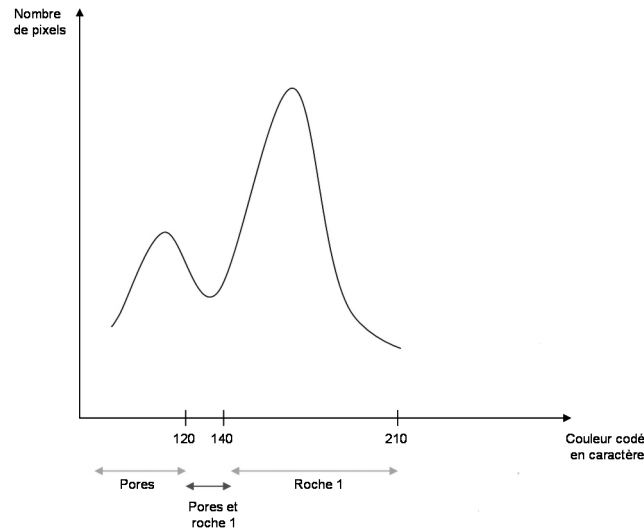


FIG. 6.6 – Exemple d'histogramme utilisé pour la segmentation

bruit ;

- les voxels appartenant aux deux phases ont un coefficient moyen d'absorption égal à la somme des coefficients correspondant aux voxels appartenant à une seule phase (valeur pour la phase pure + bruit) pondérée par la fraction volumique de chaque phase ;
- le nombre de ces voxels à l'interface entre les deux phases est proportionnel à la surface spécifique et à la taille des voxels élémentaires (effet de la discrétisation en espace). Dans le cas d'un milieu poreux à géométrie assez complexe, on peut admettre, en première approximation, que la distribution des valeurs de la fraction volumique en chaque voxel est uniforme.

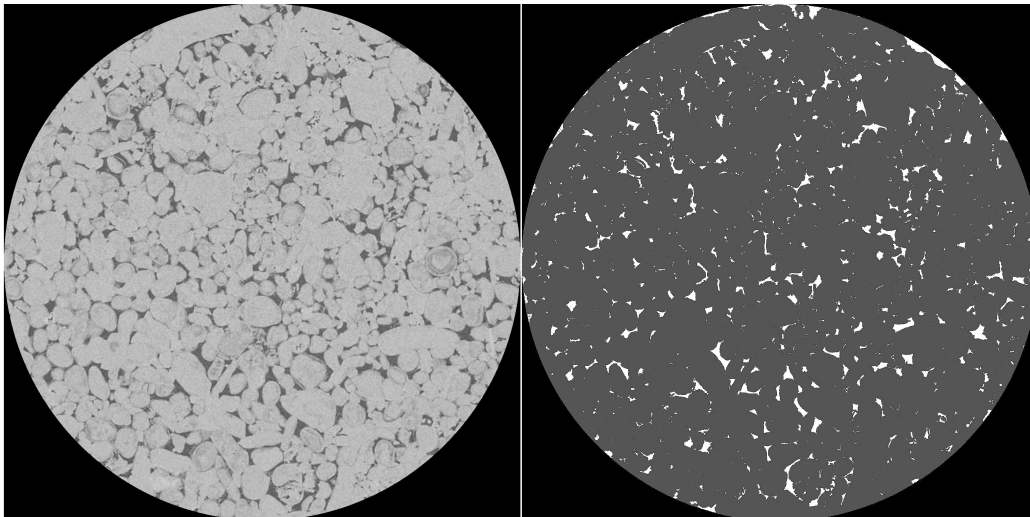


FIG. 6.7 – De gauche à droite : Vues de la même section après l'application du filtre median 3D et après segmentation par seuillage

De ce qui précède on déduit la valeur du seuil pour le volume de CaCO_3 : 140,

nécessaire à la segmentation (figure 6.7).

A partir des images segmentées, il est alors possible d'obtenir de nombreux paramètres physiques et structuraux de l'échantillon. Le code numérique Digiman développé au sein du laboratoire par Yasmin Méleau permet d'obtenir, en particulier :

- la porosité selon l'axe z de l'échantillon,
- la fraction de chaque phase minérale,
- les interfaces entre chaque phase composant l'échantillon (minérales ou poreuse),
- la taille et le nombre des clusters principaux constituant l'échantillon,
- la tortuosité, calculée via Diffusion Probes Computation (Padé *et al.*)...

6.2 Microscopie électronique : MEB et MET

En complément de la microtomographie, l'étude par microscopie électronique est utilisée sur nos échantillons. La microscopie électronique permet d'une manière générale l'étude topographique et chimique à petite échelle (du nm au mm). Dans notre étude, le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope électronique en transmission (MET) ont été employés. Le MEB nous a permis de visualiser la surface de nos échantillons et de réaliser des analyses ponctuelles chimiques à leurs surfaces. Le MET permet quant à lui l'identification des structures cristallines et la visualisation directe de la microstructure à l'échelle du nanomètre. Il permet aussi la caractérisation chimique sur de très petits volumes de matière (jusqu'à $10^{-5} \mu\text{m}^3$). Cette technique est en cours d'utilisation afin de comprendre les mécanismes d'échanges cationiques Ca/Mg lors de phénomènes couplés de dissolution/précipitation.

6.2.1 La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules (cf. figure 6.8). Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

En pénétrant dans l'échantillon, le faisceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion, cf. figure 6.9) dont la forme et la taille dépendent principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Ce volume varie entre $0,01 \mu\text{m}^3$ et $100 \mu\text{m}^3$. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électro-magnétiques sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. La profondeur maximale de détection et donc la résolution spatiale, dépendent de l'énergie des rayonnements. On décrit ci-dessous brièvement les différentes méthodes d'analyse que nous avons utilisées.

Électrons secondaires

Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjec-

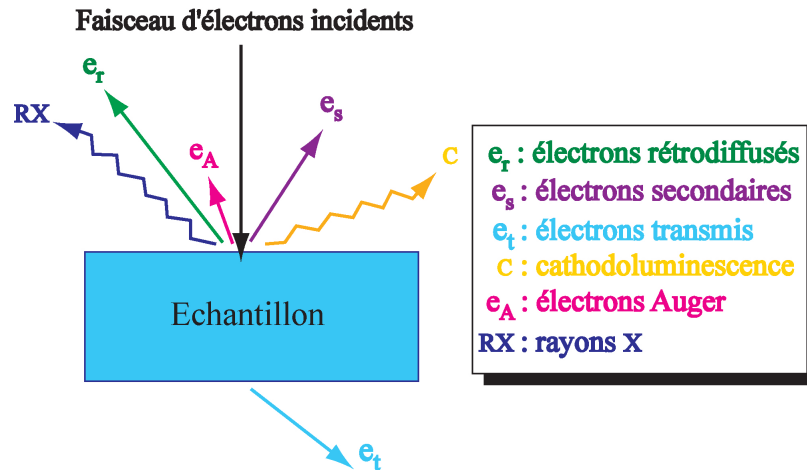


FIG. 6.8 – Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

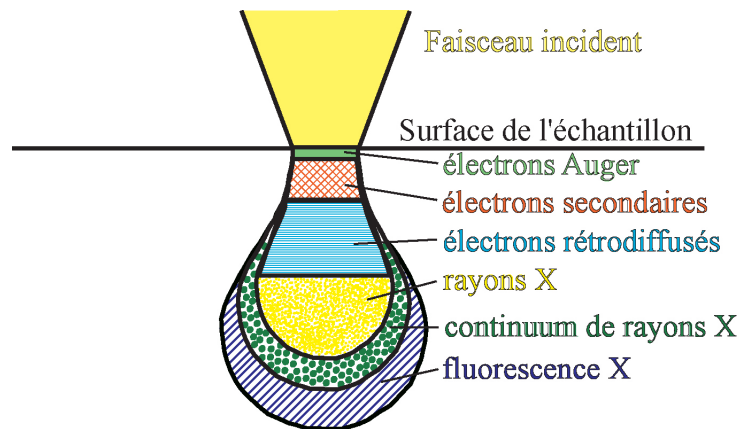


FIG. 6.9 – Poire de diffusion pour le MEB.

tion de ce dernier. On appelle électron secondaire cet électron éjecté. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie (environ 50 eV). De par cette faible énergie, les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Les électrons qui peuvent être recueillis par les détecteurs sont souvent émis à une profondeur inférieure à 10 nanomètres. Grâce à cette faible énergie cinétique, il est assez facile de les dévier avec une faible différence de potentiel. On peut ainsi facilement collecter un grand nombre de ces électrons et obtenir des images de bonne qualité avec un bon rapport signal/bruit et une résolution de l'ordre de 40 Å pour un faisceau de 30 Å de diamètre.

Puisqu'ils proviennent des couches superficielles, les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon, mais de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface : plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand, donc plus la production d'électrons secondaires est importante, d'où

un effet de contraste topographique (une pente apparaît plus “lumineuse” qu’un plat). En revanche, ils donnent peu d’information sur le contraste de phase.

Électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés (back-scattered electrons en anglais) sont des électrons issus du faisceau primaire qui sont entrés en collision avec des noyaux d’atomes de l’échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec eux. Les électrons sont ré-émis dans une direction proche de leur direction d’origine avec une faible perte d’énergie.

Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu’à 30 KeV, et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l’échantillon. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera donc relativement faible. Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l’échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d’électrons que les atomes plus légers. Cette particularité sera utilisée pour l’analyse en électrons rétrodiffusés. Les zones formées d’atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillantes que d’autres, c’est le contraste de phase. Cette méthode permet de mesurer l’homogénéité chimique d’un échantillon et une analyse qualitative.

6.2.2 La microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM pour Transmission Electron Microscopy) est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction des électrons et pouvant atteindre un grossissement de $\times 5\,000\,000$. Le principe du microscope électronique en transmission a été mis au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska, ce dernier a d’ailleurs reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention.

Cette technique d’analyse consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d’électrons utilisé en faisceau cohérent, et de visualiser soit l’hologramme obtenu qu’est la figure de diffraction dans le plan focal de l’objectif, soit d’utiliser une autre lentille pour obtenir la figure transformée de Fourier de la figure de diffraction observable par l’impact des électrons sur un écran fluorescent ou de l’enregistrer sur une plaque photo.

La limite de résolution dépend de la longueur d’onde de De Broglie des électrons, donc de leur tension d’accélération, elle serait donc de l’ordre de grandeur du picomètre dans un cas idéal. Mais en raison des fortes aberrations elle n’est en réalité que de quelques Ångströms.

Principe de base

Il existe une certaine analogie entre le microscope électronique en transmission et le microscope optique à lumière directe. C’est le rayonnement utilisé qui diffère principalement dans les deux cas.

Le microscope optique utilise comme rayonnement des photons (lumière extérieure). Un système de lentilles optiques permet de dévier ou focaliser le rayon lumineux qui traverse un échantillon “relativement fin”. L’image obtenue se forme directement sur la rétine de l’observateur. Le microscope électronique en transmission,

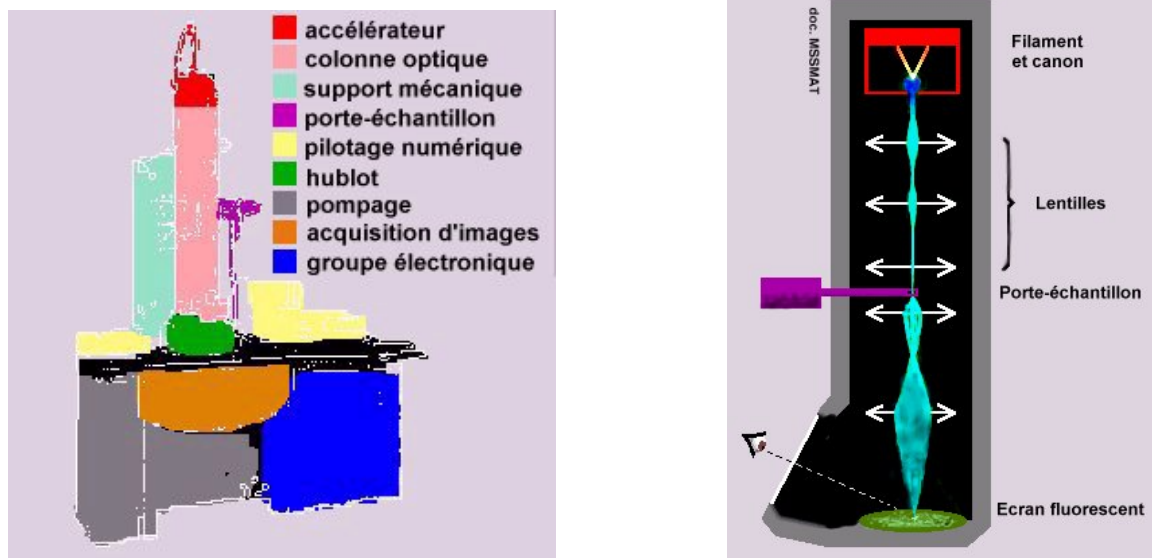


FIG. 6.10 – **A gauche** : Schéma descriptif d'un MET Jeol. **A droite** : Principe de fonctionnement.

lui, utilise des électrons comme rayonnement. Un système de lentilles magnétiques permet de dévier ou focaliser le rayon d'électrons sur un échantillon "extrêmement fin". L'image (ou cliché de diffraction) obtenue peut être vue sur un écran fluorescent, enregistrée sur un film photographique ou bien détectée par un capteur CCD. Le microscope électronique en transmission a deux principaux modes de fonction, suivant que l'on obtient une image ou un cliché de diffraction :

- en mode image, le faisceau d'électrons traverse l'échantillon. Suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, les électrons sont plus ou moins absorbés. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut, par transparence, observer une image de la zone irradiée ;
- en mode diffraction, on utilise le comportement ondulatoire des électrons (onde de Broglie). Lorsqu'ils rencontrent de la matière organisée (des cristaux), ils vont donc être diffractés, c'est-à-dire déviés dans certaines directions dépendant de l'organisation des atomes. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinaient pour former l'image, grâce à des lentilles magnétiques (électro-aimants qui dévient les électrons). En se plaçant dans le plan focal du faisceau et non plus dans le plan image (simplement en changeant la tension dans les lentilles électro-magnétiques), on obtient donc une figure de diffraction, semblable aux clichés de Laue obtenus en diffraction de rayons X. On peut ainsi visualiser les directions dans lesquelles vont les électrons et ainsi caractériser les cristaux (organisation des atomes, orientation...).

Sur certains MET, il est possible d'utiliser la technique de Microscopie En Transmission à Balayage (METB). Cette technique, aussi appelée STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), consiste à donner un mouvement de balayage au faisceau. Le principal avantage est de pouvoir faire une analyse élémentaire des rayons X émis par les atomes sous l'effet des électrons et ainsi dresser une cartographie chimique de la partie analysée.

Troisième partie

Injection de CO₂ dans les réservoirs carbonatés

Chapitre 7

Simulation expérimentale du transport réactif du CO₂ dans un réservoir

Les conséquences de l'injection de CO₂ dans un réservoir carbonaté sont multiples. Elles dépendent de la nature des minéraux présents dans le réservoir hôte, de la quantité de CO₂ injecté (débit), de la nature du fluide présent et de la géométrie du réservoir. Classiquement, ces paramètres sont englobés dans les nombres adimensionnels de Damköler et de Péclet (défini au chapitre 4) en tenant compte de l'hétérogénéité du milieu poreux. En chaque point du temps et de l'espace, il y aura des valeurs de Péclet et de Damköler différentes, caractérisant les mécanismes réactionnels. Ces différentes valeurs, caractéristiques des propriétés locales, favorisent dans certains cas des processus de dissolution homogène ou localisé (cf. §4.2). Pour comprendre l'importance de ces paramètres et en particulier du Damköler, qui sera dans un premier temps le plus affecté par la dissolution du CO₂ dans la saumure, nous avons simulé le transport réactif du CO₂ à travers un réservoir hôte en variant la fraction de celui-ci dans la saumure.

Plus précisément, on prévoit une très forte concentration en CO₂ près du puits d'injection et donc une pression partielle de CO₂ dans la saumure très élevée aux abords du puits (cf. §3.1). En contre partie loin du puits, une plus faible pression partielle de CO₂ sera présente dans la saumure en place. En résumé, aux abords du puits d'injection, la pression partielle de CO₂ dissoute dans le fluide est très élevée ce qui a pour conséquence une forte acidification du fluide localement et donc une augmentation de la cinétique de dissolution des minéraux carbonatés (cf. §3.3). La dissolution importante de la roche près du puits d'injection provoquerait une très forte augmentation de porosité et de perméabilité sur des centaines de mètres. Ces importantes modifications structurales pourraient avoir des conséquences sur les propriétés mécaniques du réservoir (voir par exemple Le Guen et al. (2007)). En effet, cette forte augmentation de porosité pourrait dans un premier temps faciliter l'injection et augmenter la capacité de stockage du réservoir mais provoquer par la suite la formation de fractures pouvant atteindre la surface. Dès lors, il est essentiel de connaître les conséquences de la remontée de CO₂ vers la surface et notamment

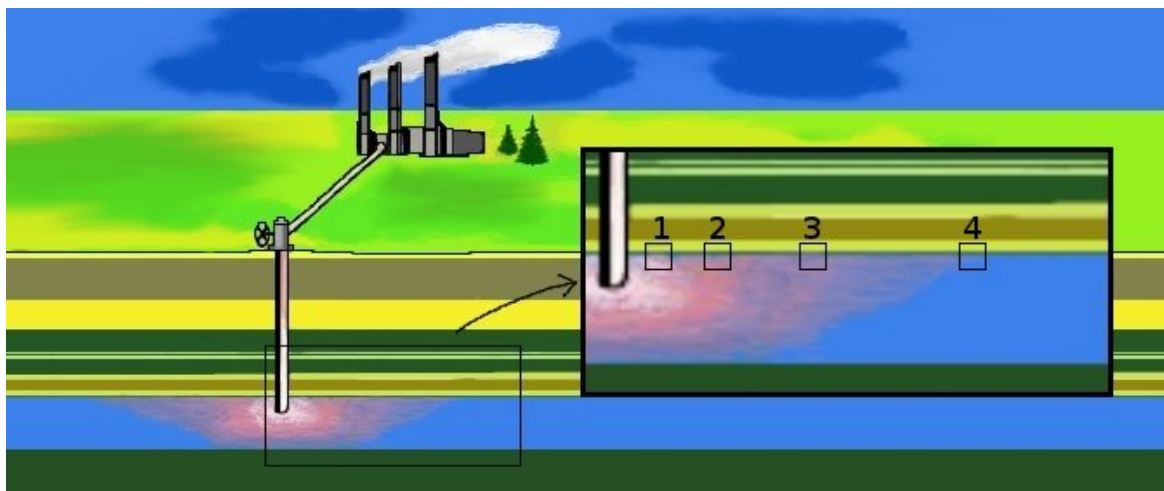


FIG. 7.2 – Schéma situant les 4 expériences de percolations.

Ces expériences avec différentes pressions partielles de CO_2 reviennent à étudier les réactions fluide-roche et les variations de porosité et de perméabilité liées, pour différentes valeurs de Damköhler.

L'ensemble des expériences réalisées nous ont amené à la rédaction de deux publications qui font l'objet des deux chapitres suivants (chapitres 8 et 9).

Chapitre 8

Interactions fluide-roche dans les réservoirs carbonatés : étude macroscopique des relations $k - \phi$

Résumé

Quatre expériences de percolation réactive d'une saumure chargée en CO_2 à travers des échantillons de calcaire de Mondeville (Bassin de Paris) ont été réalisées. Ces quatre percolations ont permis de caractériser les interactions fluide-roche le long du chemin d'écoulement de la saumure chargée en CO_2 dans un réservoir hôte. Ces expériences ont été effectuées dans les conditions de séquestration *in situ*, à savoir $T = 100$ °C et $P = 120$ bar. Les trois premières expériences témoignent de processus de dissolution plus ou moins importants tandis que la quatrième expérience présente des traces de précipitation.

La première expérience, nommée D1, a pour objectif de reproduire les réactions prenant place près du puits d'injection. La composition chimique de la saumure injectée lors de cette expérience correspond à celle initialement présente dans le réservoir, mais saturée en CO_2 de telle sorte que $P_{\text{CO}_2} \approx P$. L'expérience D1 a permis de décrire précisément la formation de chemins préférentiels d'écoulement (wormholes) à proximité du puits d'injection. Les wormholes formés au cours de l'expérience D1 sont de type "conique".

L'expérience D2 a été effectuée dans les mêmes conditions de température et pression que l'expérience D1 mais avec une pression partielle en CO_2 plus faible ($P_{\text{CO}_2} = 60$ bar) et une concentration en cations divalents dans la saumure plus élevée (concentration en Ca et Mg égale à la concentration dans l'effluent de l'expérience D1). Ces conditions ont été choisies dans l'objectif de simuler les réactions qui auront lieu à quelques dizaines de mètres du puits. Lors de l'expérience D2, la formation de wormholes est une fois de plus clairement identifiée (wormholes de type "ramifié").

Suivant le même principe, l'expérience D3 représente les interactions fluide-roche attendues à quelques centaines de mètres du puits d'injection. Aucune formation de chemins préférentiels de dissolution n'a été observée. Une dissolution homogène de l'échantillon a été déterminée.

La quatrième expérience, nommée P1, ne représente pas de trace de dissolution. Au contraire, la précipitation (co-dissolution/précipitation) de calcite magnésienne est localement mesurée. Ce phénomène de précipitation engendre de fortes modifications des paramètres hydrodynamiques et en particulier une diminution de la perméabilité.

L'étude approfondie de ces expériences a permis de dégager l'importance des divers processus de dissolution (différents wormholes, dissolution homogène, ...) sur l'évolution de la perméabilité. Pour prédire l'évolution de la perméabilité dans un milieu poreux, il est courant d'utiliser dans les modèles la relation de Kozeny-Carman. Or l'ensemble de ces expériences a démontré que selon l'agressivité du fluide (importance du nombre de Damköhler), le débit d'injection (rôle du nombre de Péclet), l'hétérogénéité du milieu (notamment l'accès à la surface réactive), l'équation reliant la perméabilité à la porosité variait énormément pour une même roche initiale. En particulier, puisque ces expériences ont été exécutées au même débit d'injection et dans des échantillons de roche similaire, il a été démontré que le nombre de Damköhler jouait un rôle primordial dans la relation $k - \phi$. Notamment dans le cadre du stockage du CO₂ où les saumures peuvent être très acides et engendrer des cinétiques de réaction extrêmement rapides avec les minéraux en contact. Il serait donc intéressant d'utiliser dans ces modèles une relation de perméabilité vs. porosité qui dépend du nombre de Damköhler local. D'autre part, les données récoltées au cours de ces expériences ont permis de mettre en avant un effet mémoire dans les réactions de dissolution et en particulier lors de la formation de chemins préférentiels d'écoulement. En effet, au cours de l'expérience D2, le nombre de Damköhler (qui évolue pendant la percolation) a atteint la valeur du nombre de Damköhler de l'expérience D3 (dissolution homogène). Pour autant, la variation de la perméabilité, reliée à la variation de porosité n'a pas changé. Celle-ci a continué à évoluer selon la même relation impliquant un effet non-local de cette corrélation. Cette divulgation engendre des conséquences importantes sur l'élaboration des modèles numériques et notamment sur la prédiction de la perméabilité.

Enfin, cette série d'expérience a montré que des valeurs modérées du nombre de Damköhler, comme lors de l'expérience D2, semble le plus efficace. En effet, l'expérience D2 témoigne d'une augmentation de perméabilité relativement importante et d'une propagation du front de réaction rapide dans l'échantillon tout en minimisant l'augmentation de la porosité locale en entrée de percolation.

Experimental determination of porosity and permeability changes induced by massive injection of CO₂ into carbonate reservoirs

L. Luquot and Ph. Gouze

Publication *accepted for publication* in Chemical Geology.

Abstract

A set of four reactive flow experiments through limestone reservoir samples were performed using in situ conditions : 100 °C and 12 MPa total pressure (P). These experiments characterise mass transfers occurring (1) near the injection well, where the aquifer fluid is almost saturated with CO₂ (*i.e.* $P_{CO_2} \approx P$), and (2) at increasing distances from the injection well, where the fluid will display lower P_{CO_2} values and higher divalent cation concentrations produced by rock dissolution along the fluid pathway. Results for $P_{CO_2} = 10$ MPa show non-uniform dissolution features associated with transport-controlled mass transfers, while surface-reaction-controlled uniform dissolution is observed for $P_{CO_2} = 2.5$ MPa. Experiment with $P_{CO_2} = 6$ MPa allows investigating in detail the transition from transport- to surface-reaction-controlled dissolution. For the experiment reproducing conditions far from the injection well ($P_{CO_2} = 0.7$), we observe a porosity decrease associated with the precipitation of Mg-rich calcite. The time resolved porosity $\phi(t)$ is calculated from Ca and Mg balance between the inlet and the outlet fluid and X-ray micro-tomography. It is shown that sample-scale porosity follows a simple non-linear equation including parameters that characterise the dissolution regime triggered by the reactivity of the inlet fluid (measured by the Damköhler number, Da). Conversely, all dissolution experiments display power scaling between permeability (k) and porosity (ϕ) with distinctly different scaling exponent characterising the reactivity of the fluid percolating the sample, while independent on the decrease with time of the reactive surface area. This demonstrates that the k - ϕ function is non-local and embodies a memory effect for both transport-limited and surface-reaction-limited dissolution, giving important new indications of the challenge in modeling permeability versus porosity changes. Finally, results show that moderate positive values of Da seems to be the most efficient to increase permeability and promote a rapid spreading of the reaction front, while inducing minimal

modification of the porosity in the vicinity of the CO₂ injection well. These results can be used to parameterize the k - ϕ function for the earliest dissolution occurring in the vicinity of the reaction front.

8.1 Introduction

CO₂ sequestration in geological formations is increasingly being studied as a workable way of limiting the overload of CO₂ emissions in the atmosphere. CO₂ disposal into geological formations includes mainly deep saline aquifers and depleted oil reservoirs, which represent storage capacities estimated around 10^{13} kg and 4×10^{11} kg, respectively (Holloway (1997)). The process consists of injecting supercritical more-or-less-pure CO₂ into the formation porosity through boreholes, following the same procedure routinely performed by the petroleum industry for enhancing oil recovery. Here we focus on carbonate-rich rocks which are widely present in sedimentary reservoirs.

Whatever the rock composition, the progressive dissolution of CO₂ in the formation water (generally initially at thermodynamic equilibrium with the rock-forming minerals) leads to a decrease in pH. As a result, the main expected processes involves dissolution of carbonates and, eventually, the (alumino)silicates, depending on the kinetics of the individual reactions (see reviews in Plummer et al. (1978) and Lasaga (1981)). Near the injection well, where disequilibrium is maximal, dissolution processes are expected to affect (irreversibly) the mechanical and hydrodynamic properties of the host rock. Specifically, dissolution will lead to an increase in porosity and permeability as well as changes in the mineral reactive surface area. For a constant injection rate, the penetration distance of the dissolution front will be a complex function of all these time- and space-resolved modifications. Conversely, the increase of cation concentration produced by carbonate dissolution will eventually supersaturate fluids with respect to carbonate minerals at the outermost front of the CO₂-rich plume. We expect precipitation processes leading to decreasing porosity and permeability at this front.

Mass transfers induced by carbonate dissolution in presence of CO₂-enriched brine were investigated following three approaches. First, kinetic rates of pure calcite and dolomite, and their dependences to pH, P_{CO_2} and T , were measured using free-drift rotating disc techniques. For instance, Pokrovsky et al. (2008) measured the dissolution rates of calcite, dolomite and magnesite in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 5.5 MPa P_{CO_2} . Second, reaction paths have been thoroughly investigated by experimental alteration of (plurimineral) powdered rock or rock chips in closed reactors (*e.g.* Compton and Unwin (1990); Alkattan et al. (1998); Kaszuba et al. (2003); Arvidson et al. (2003); Rosenbauer et al. (2005)). Third, changes in rock properties can be investigated using percolation tests through cohesive rock samples. Yet, the published studies concern mainly P - T conditions below the supercritical threshold, i.e. $P < 5.7$ MPa and $T < 31$ °C, (Noiriel (2005); Noiriel et al. (2008)) because in this case, the experimental procedure is simple. Pressurized CO₂ gas can be bubbled into the percolation fluid (in a closed vessel) and then the CO₂-enriched fluid easily pumped and injected into the sample. Conversely, it is technically more

difficult to perform percolation tests at high P - T conditions with CO_2 partial pressure (P_{CO_2}) corresponding to the saturation of the reservoir water in supercritical condition for CO_2 .

Quantifying the long-lasting presence of huge volumes of CO_2 in reservoirs for *in situ* P - T conditions requires addressing the essential issue of the alteration of the pore structure and the hydrodynamic properties of the reservoir induced by the reactions. Fluid-rock mass transfers depend on several parameters (P_{CO_2} , cation concentrations, flow rate or pressure head at the boundaries, reactive surface areas, porosity, permeability, tortuosity, etc). The behaviour of these coupled processes is unpredictable without the help of numerical modelling. However, a key difficulty remains : the large variability of the characteristic scales and times of the hydrodynamic and chemical processes. Specifically, fluid flow and hydrodynamic transport are controlled by large-scale characteristics of the porous media (*e.g.* long-range correlation of the permeability field and boundary conditions), whereas chemical reactions are controlled by local parameters at the fluid-mineral interfaces. Consequently, physics-based laws relating microscopic volume changes to macroscopic changes in permeability are only available for very simple models of homogeneous porous media (*i.e.* stacked spheres) with the assumption of homogeneous or kinetic controlled dissolution.

Otherwise, we need to make use of heuristic laws that simultaneously lump together and upscale all the processes relating mass transfer to hydrodynamic properties (Wong et al. (1984)). At present, 70 years after the pioneering work of Kozeny (1927) and Carman (1937), most numerical models use power law permeability / porosity scaling to predict permeability changes triggered by fluid-rock mass transfers, considering implicitly that (i) porosity changes are homogeneously distributed independently on the fluid composition, and (ii) the processes by which porosity (ϕ) controls permeability (k) are local in space and time. The validity of these assumptions is a main issue for modelling highly reactive systems such as expected during massive injection of CO_2 in sedimentary reservoirs. In instance, these assumptions contradict the observation that permeability scales with the size of observation, but also imposes that $\partial k / \partial t$ scales with $\partial \phi^n / \partial t$ independently on k and on the chemical forcing. However, coupled flow and dissolution processes may induce the formation of highly conductive and spatially correlated flow channels, often termed wormholes (Fredd and Fogler (1998)). Wormholes grow because of the natural heterogeneity of the porous medium and the relatively fast dissolution of the carbonate phase under low pH conditions. General laws relating permeability (k) to porosity (ϕ) cannot account for changes in the spatial correlation of properties such as observed in the presence of wormholes.

This study aims at providing experimental data that can be used to constrain the modelling of CO_2 injection and sequestration, and specifically the permeability / porosity scaling law. We present a set of reactive percolation experiments carried out at pressures (P) and temperatures (T) typical of *in situ* conditions. The first experiment is designed to quantify reactions occurring near the CO_2 injection zone, where the aquifer fluid is saturated with CO_2 . Additional experiments correspond to increasing distances from the injection point, where the fluid is expected to contain progressively less CO_2 and more divalent cations resulting from rock dissolution along the fluid pathway. The underlying idea is to obtain experimental control-points in space and time corresponding to the transport of CO_2 in the reservoir during the

injection phase, whereas a complete and continuous reproduction of these processes is clearly not feasible at the laboratory scale. The experimental protocol allows us to study the feedback between changes in porosity, permeability and rock structure induced by the mass transfer of rock-forming minerals due to reactive fluid percolation in the rock. The methodology combines chemical analysis of the fluid, continuous measurements of sample permeability, and pore-scale characterisation of the rock before and after each experiment using X-rays microtomography (XMT) 3D imaging. This experimental dataset is then used to investigate the dependence of the $\phi - k$ function on the disequilibrium state of the fluid and to test the non-local nature of this function.

8.2 Materials and methods

8.2.1 Experimental approach

The experiments consisted of injecting CO₂-enriched fluid through a cylindrical sample core of 9 mm diameter (D) and 18 mm length (L). The four percolation experiments were carried out under *in situ* sequestration conditions ($T = 100$ °C and $P = 12$ MPa), using various partial pressures of CO₂ and different ion concentrations in rock-equilibrated fluids (brine) to simulate CO₂-saturated brine transport during the injection phase (Figure 8.1). Table 8.1 presents the composition of the different fluids used in the four flow-through experiments. The geochemical code CHESS (van der Lee et al. (2002)) was used to determine the pH of the injected CO₂-enriched fluids for different fixed P_{CO_2} conditions and values of saturation index. The CO₂-enriched fluid was injected at constant flow rate, corresponding to $Q = 1.9 \times 10^{-8}$ m³.s⁻¹ for the three first experiments and $Q = 1.0 \times 10^{-8}$ m³.s⁻¹ for the fourth experiment. The flow rates chosen for flow experiments are higher than in natural groundwater systems in order to accelerate the processes in laboratory conditions. The first three experiments were performed at the same flow rate because we assumed these conditions represent processes in the vicinity of the injection well, whereas experiment 4 was performed at lower flow rate to mimic flow rate far away from the injection well.

Species (mmol/L)	D1	D2	D3	P1
Na	1 000	1 000	1 000	1 000
Ca	8.25	9.37	10.0	87.5
Mg	0.16	0.19	0.21	1.85
Cl	1 000	1 000	1 000	1 000
CO ₂ (mol/L)	0.8	0.5	0.2	0.06
pH	3.21	3.51	4.02	8.7
I_{out}	0.22	0.28	0.60	
I_{in}	1.9×10^{-4}	5.3×10^{-4}	22.4×10^{-4}	

TAB. 8.1 – Water compositions for experiments D1, D2, D3 and P1 (in mmol.L⁻¹).

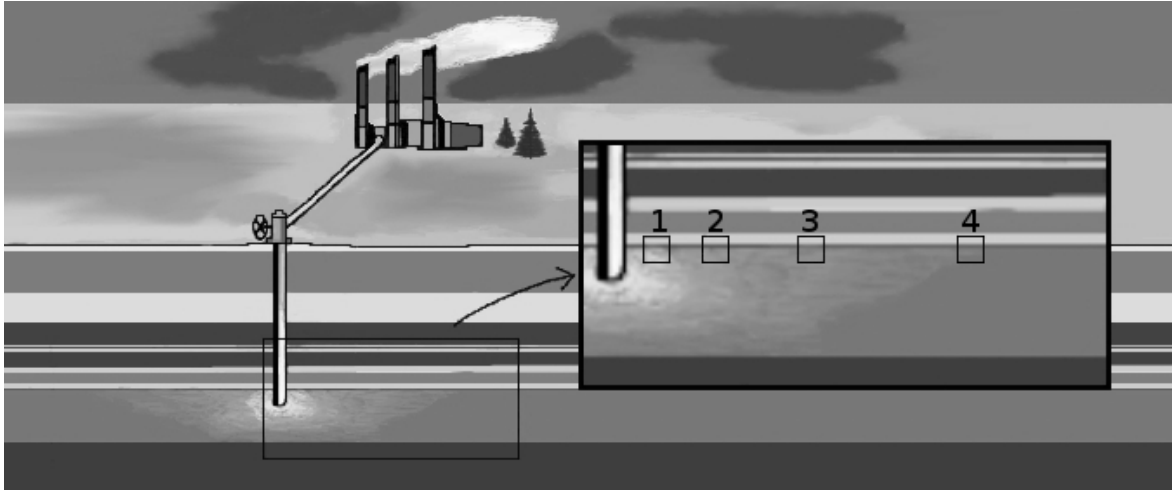


FIG. 8.1 – Schematic illustration of a CO₂ storage in sedimentary reservoir. Boxes 1 to 4 represent the decrease of the CO₂ partial pressure along the CO₂ pathways into a host reservoir. In our experiments, in box 1 : $P_{CO_2} = 100$ bar (D1), box 2 : $P_{CO_2} = 60$ bar (D2), box 3 : $P_{CO_2} = 25$ bar (D3) and box 4 : $P_{CO_2} = 7$ bar (P1).

8.2.2 The percolation apparatus

A new experimental device (Figure 8.2) was specifically engineered to reproduce in situ massive CO₂ injection in reservoir samples at the laboratory scale for temperatures ranging from 50 to 200 °C, reservoir static pressures of 7 to 20 MPa and a partial pressure of CO₂ up to the static pressure. Resident fluids are generally moderate to high salinity brines, almost or completely equilibrated with the rock-forming minerals in the reservoir prior to the CO₂ injection. The experimental apparatus described below allows us to study systematically the processes for any combination of these parameters. The five main components of the device are described below : 1) a motorized dual-piston pump system that produces the flow of reservoir brine, 2) a motorized piston pump containing liquid-phase CO₂ cooled at 5 °C, 3) the CO₂-brine mixing system, 4) the percolation cell holding the sample, and 5) the back-pressure controller / sampling system.

The two motorized piston pumps are equipped with displacement encoders, which allow an accurate control of the flow rate. This motorized dual pump system is operated to obtain a continuous flow rate ranging from 2.10^{-9} to $2.5.10^{-8}$ m³.s⁻¹. The piston pump motion and the pneumatically-controlled valves are operated by a LabView-based software.

It is difficult to control the volume ratio of a two-phase fluid mixture (*i.e.* liquid brine and supercritical CO₂). To avoid this problem, the mixing of the brine with CO₂ is carried out at high pressure (6 to 20 MPa) but low temperature (*i.e.* 5 °C). Under these conditions, CO₂ is in the liquid state, which allows us to set the brine/CO₂ volume ratio corresponding to the desired CO₂ saturation of the fluid, while controlling at the same time the mixture flow rate (Figure 8.3). To summarize, CO₂ and brine are first mixed in a cooled coil (*e.g.* maintained at 5 °C) and then heated up to the target temperature in heated coil.

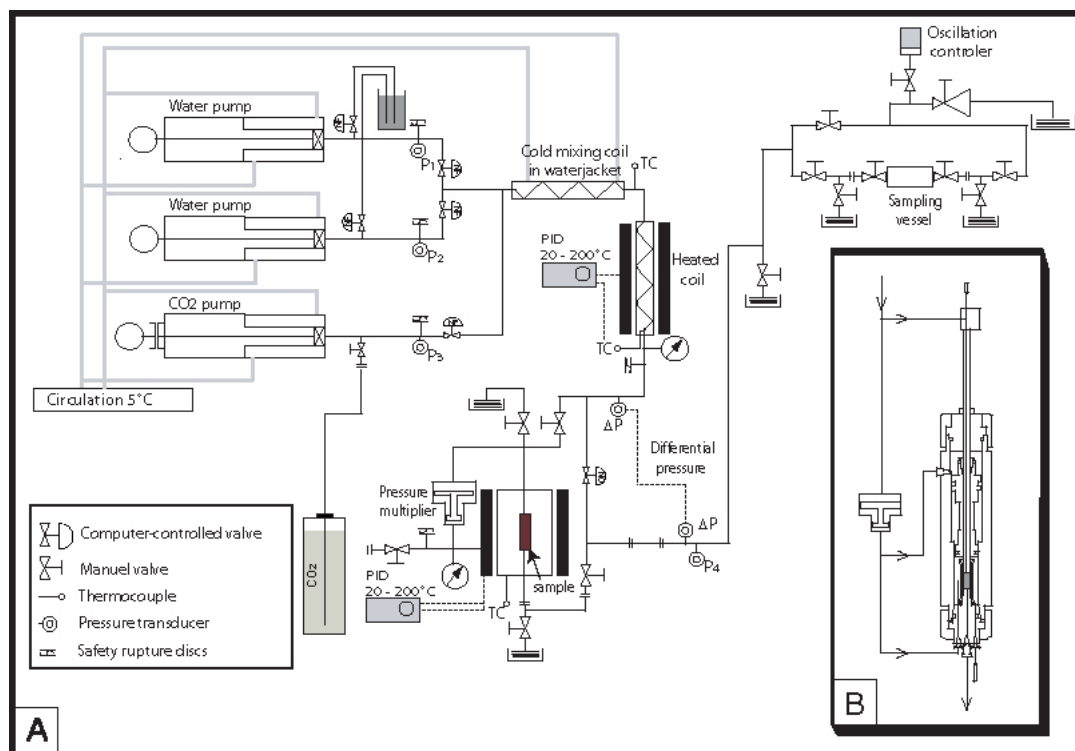


FIG. 8.2 – **A** : diagram of the experimental setup. **B** : Scheme of the percolation cell and the pressure multiplier.

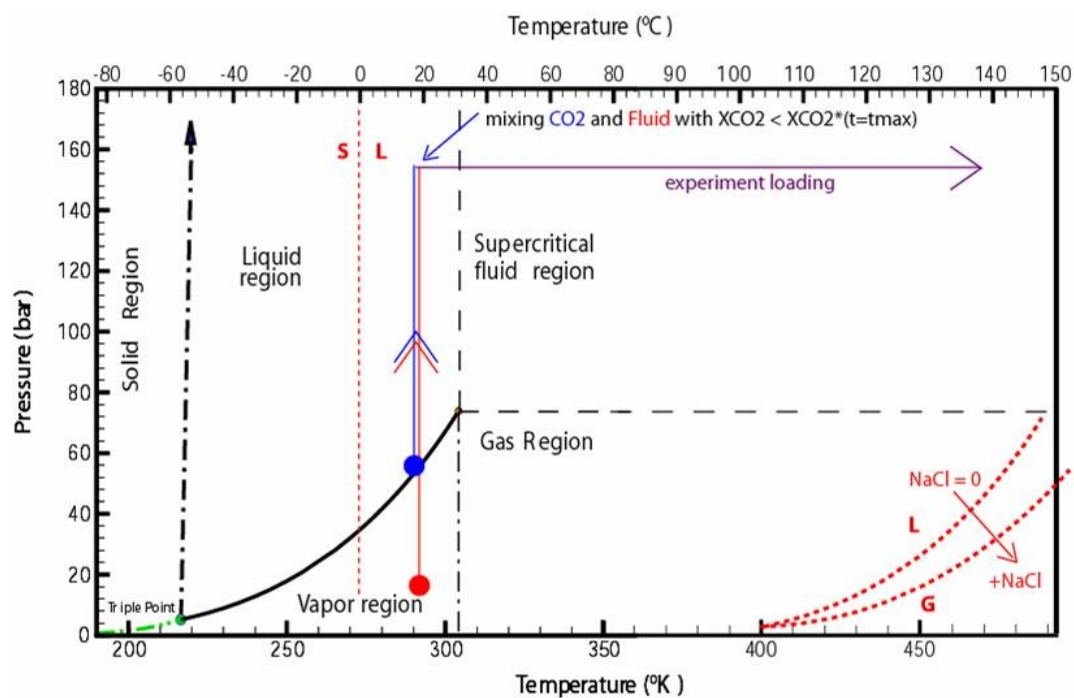


FIG. 8.3 – $P - T$ phase diagram for CO₂, with $P - T$ path corresponding to CO₂-brine mixing.

In the percolation cell, both axial and radial confining pressures are applied to the sample. To mimic natural confinement conditions, it is essential to apply a controlled confining pressure and balance the fluid injection to avoid deviatoric stresses that may damage the sample irreversibly. The axial confining pressure is applied by the axial piston, whereas the radial confining pressure is obtained by pressurization of the silicon jacket covering the sample. In our experiments, axial and radial pressures are maintained at equal values, at 112% of the inlet pressure. Therefore, we can avoid damaging the rock throughout the duration of the experiment. This system is essential to minimize stresses on the sample during pressure and temperature loading and unloading respectively at the beginning and the end of the experiment. To achieve this objective, we used a pressure multiplier with a free-moving piston of dissymmetric diameter.

The minimal pressure required to avoid degassing of the CO_2 in the circuit is controlled by a back-pressure system that imposes a constant pressure drop whatever the flow rate is. This control may become critical at low flow rates. Under such conditions, manual control is required using a micrometric valve to reduce the fluctuations to less than about 3%. These fluctuations have no impact on the permeability measurements because flow rate is in a steady state, storage is low and the pressure drop is measured continuously by a high-resolution differential pressure transducer. The available flow rate ($2.10^{-9} \leq Q \leq 2.5.10^{-8} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) enables the exploration of a wide range of hydrodynamic conditions. Specifically, this equipment allows us to explore the entire range of fluid-rock interactions (dissolution and/or precipitation) from kinetically-controlled to transport-controlled mass transfer processes.

8.2.3 Sample characterization

The samples studied here are oolitic limestones from the Mondeville formation of Middle Jurassic age (Paris Basin). The rock is essentially composed of recrystallized ooliths with a mean diameter of less than a few hundred μm , partially cemented with micritic calcite.

All the samples were analysed and compared by XMT (X-ray Micro-Tomography), XRD (X-Ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscope) and cathodoluminescence techniques, to check that samples cored alongside each other are chemically and physically similar. Sample volumes contain thousands of pores and can be regarded as a representative elementary volume (REV) of rock (de Marsily (1986)). While heterogeneities larger than the sample size are clearly not included in this REV, the experimental results can be easily upscaled to the reservoir scale in terms of matrix properties. Cathodoluminescence and SEM analyses of the four samples show no measurable differences of the chemical or structural composition between ooliths and cement composition (Figure 8.4). Additional analyses on whole rocks give the similar composition of the four studied samples, which corresponds to a magnesium-calcite of formula $\text{Ca}_\alpha\text{Mg}_\beta\text{CO}_3$ with $\alpha = 0.99$ and $\beta = 0.01$. The initial porosity of samples calculated from post-processing the XMT images (see Noiriel (2005) for the procedure) are similar in the case of 3 samples ($\phi = 7.5 \pm 0.2$) and slightly lower ($\phi = 6.8 \pm 0.1$) in the case of one sample.

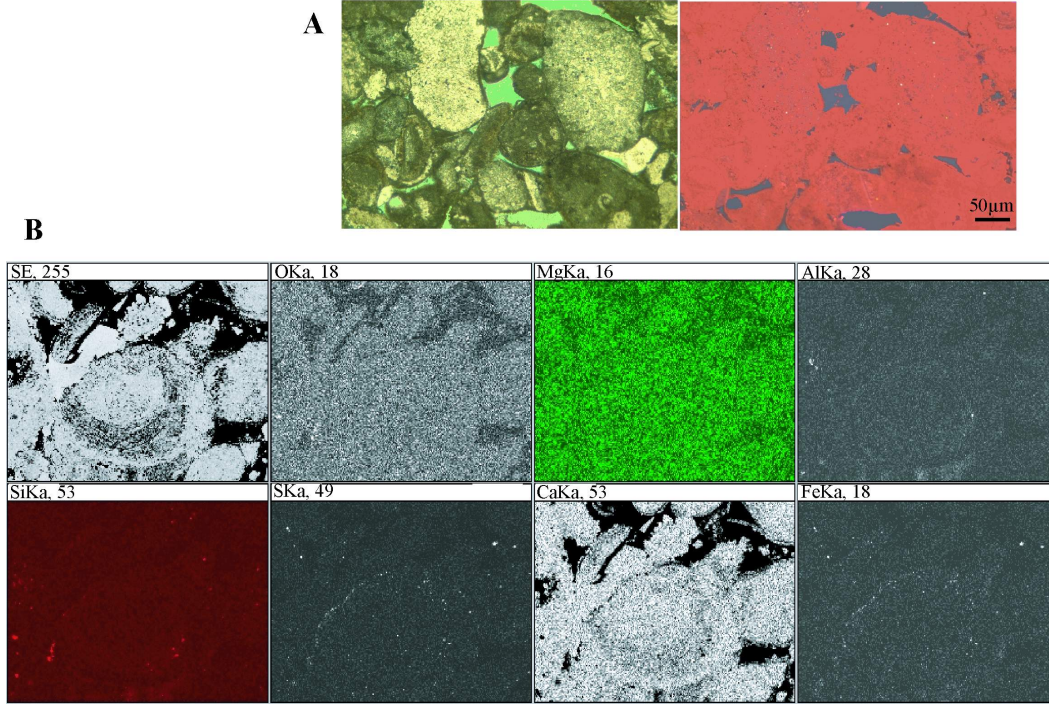


FIG. 8.4 – **A** : cathodoluminescence images of a thin section taken at the edge of experiment D2 sample (before dissolution). **B** : secondary electron micrographs (SEM) chemical cartography of a thin section taken at the edge of experiment D1 (before dissolution).

8.2.4 Monitoring changes in porosity and permeability

Sample-scale permeability $k(t)$ is calculated from the pressure drop $\Delta P(t)$ measured between the inlet and the outlet of the sample. According to Darcy's law, the ratio of the volumetric flow rate Q [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$] to the pressure difference ΔP (Pa) scales linearly with the sample permeability k [m^2] :

$$k(t) = -\frac{\mu L Q}{S \Delta P(t)}, \quad (8.1)$$

where L is the length of the sample in the flow direction [m], S is the cross-sectional area of the sample [m^2] and μ is the dynamic viscosity of the fluid [Pa.s]. The fluid is collected repeatedly from the outlet port, and then analysed for Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations using Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrophotometer (ICP-AES). The volume of dissolved calcite ($V_{\text{calcite}}(t)$) is as follows :

$$V_{\text{calcite}}(t) = v Q \int_{\tau=0}^t \alpha \Delta C_{\text{Ca}}(\tau) + \beta \Delta C_{\text{Mg}}(\tau) d\tau, \quad (8.2)$$

where v is the calcite molar volume ($3.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) and ΔC_{Ca} and ΔC_{Mg} are the difference of calcium and magnesium concentration respectively between the outlet and the inlet fluids and α and β are the fraction of Ca and Mg respectively in

the calcite ($\alpha = 0.99$ and $\beta = 0.01$). The sample-scale porosity $\phi(t)$ is given by :

$$\frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = \frac{1}{V} \frac{\partial V_{calcite}(t)}{\partial t}, \quad (8.3)$$

where V is the total sample volume (c.à.d. $V = \pi L D^2/4$). To integrate equation (8.3), we need to know the porosity at a given time t using, for instance, the XMT images. The procedure is presented in section 3.2..

8.2.5 X-Rays Computed Micro-Tomography (XMT)

Before and after each experiment, rock samples were scanned by X-ray Computed Micro-Tomography (XMT) to characterise the pore-space geometry. The XMT technique is an unmatched tool for producing nondestructive three-dimensional images of rocks without any prior preparation (Flannery et al. (1987)). In the present study, data acquisition was performed at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble (France) using the ID19 beam-line. The principle of XMT is based on the 3D computed reconstruction of an object partially absorbent to X-rays, using a set of 2D detector readings acquired at different angular positions. A total of 1 500 X-ray readings were recorded, using an exposure time of 2 s at each angle and a rotational interval of 0.12 degree along the core axis (Figure 8.5).

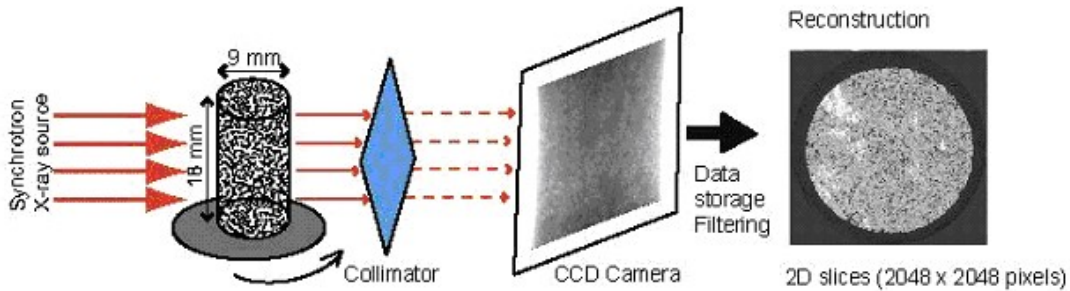


FIG. 8.5 – Sketch diagram of the X-ray microtomography acquisition line.

For each X-ray reading, the monochromatic X-ray beam passes through the sample and then reaches the scintillator, which converts it into visible light recorded by a high-speed digital CCD camera (2048×2048 pixels). The pixel resolution is $5.06 \mu\text{m}$, which is a function of the optical bench setup. Synchrotron radiation provides several advantages over conventional X-ray sources, including the production of a homogeneous, parallel, monochromatic and highly coherent photon flux. This results in high-quality images having a resolution of about the size of the voxel dimension. For a given energy of incident X-ray beam (here 40 keV), the attenuation depends on the chemical composition of the rock, specifically the atomic number of its components and their mass fraction per volume (*i.e.* the density). In mono-crystalline rocks such as the samples studied here, XMT images yield the distribution of densities in the rock, or in other words, 3D porosity maps.

8.3 Experimental results and discussion

Changes of permeability and porosity in porous media are attributed to dissolution and/or precipitation. These dynamic processes are constrained from concurrent measurements of evolving permeability, mineral mass flux and sample pore structure. Because of the non-destructive nature of XMT imaging, we can also observe the progression of the chemical reaction over the porous sample as well as related morphological changes.

8.3.1 Mass transfers during reaction

Figure 8.6 reports the normalized concentration $\Delta C_i(t) = C_i|_{out} - C_i|_{in}$ with $i = \text{Ca}$ and Mg , for the four experiments denoted hereafter D1, D2, D3 and P1. By convention, we define $t = 0$ the time when the CO_2 -saturated brine starts to percolate the sample. Experiments D1, D2, D3 and P1 are set up to mimic mass transfers at the locations 1, 2, 3 and 4 shown in Figure 8.1 respectively.

Dissolution experiments D1 - D3

The ratio $\Delta C_{Ca}(t)$ to $\Delta C_{Mg}(t)$ is roughly 99, which corresponds to the Ca/Mg mole fraction ratio of the whole rock, *i.e.* a magnesium-calcite of formula $\text{Ca}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{CO}_3$. $\Delta C_{Ca}(t)$ and $\Delta C_{Mg}(t)$ display similar trends indicating congruent dissolution of the calcite (Figure 8.6). From this point, we describe processes using $\Delta C_{Ca}(t)$ data alone, but we account for the Ca/Mg stoichiometry of the rock-forming calcite in the calculations, such as for porosity (equations 8.2 and 8.3).

Experiments D1, D2 and D3 display dissolution processes, *i.e.* $\Delta C_{Ca}(t) > 0$. The initial increase of ΔC_{Ca} for $t < t^{(0)}$ with $t^{(0)} \approx 24$ s (*i.e.* $\partial \Delta C_{Ca} / \partial t > 0$) results from the Taylor dispersion of the CO_2 front in the tubes between the pump and the sample. For $t > t^{(0)}$, the breakthrough curves presented in Figure 8.6 enlighten the mass transfer processes. First, the sample-scale dissolution rate is higher for the inlet fluid with the higher P_{CO_2} as expected. Second, sample-scale dissolution rates decrease with time (*i.e.* $\partial \Delta C_{Ca} / \partial t < 0$) denoting, as it will be demonstrated later, a decrease with time of the reactive surface area. Third, the rate at which the dissolution rate decreases, decreases as well ($\partial^2 \Delta C_{Ca} / \partial t^2 > 0$) in the first part of the experiments toward converging to zero at the end of the experiment where $\partial \Delta C_{Ca} / \partial t = -c$ (c is a constant). Fourth, we observe that ΔC_{Ca} for D2 and D3 converge to a similar value for $t \geq t_e$ with $t_e \approx 70$ minutes, while for experiment D1 the value of ΔC_{Ca} at the end of the experiment is about five times higher. The origin of these asymptotic dissolution regimes will be discussed in section 8.3.

Acknowledging that the Mg content of the rock is negligible, the dissolution reaction is predominantly



with the equilibrium constant $K(T = 100^\circ\text{C}, P = 12 \text{ MPa}) = a_{Ca}a_{\text{HCO}_3}/a_H = 0.168$, where $a_i = \gamma_i C_i$ denotes the activity of species i with the activity coefficients γ_i evaluated using the modified Debye-Huckel formulation for ionic strengths up to at least

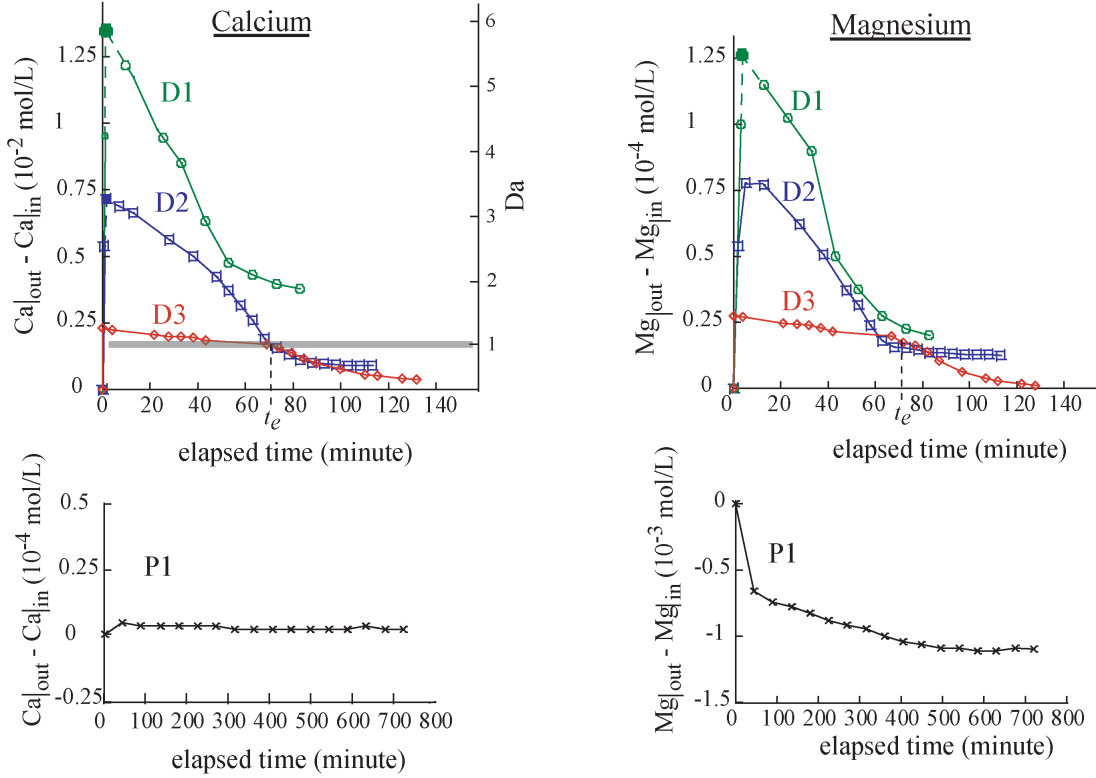


FIG. 8.6 – Normalized time-resolved concentrations of ΔC_{Ca} and ΔC_{Mg} . Results are presented for each experiment, D1 (circles), D2 (squares), D3 (diamonds) and P1 (crosses). Note that the time scale for the dissolution experiment is not the same as for the precipitation experiment. The empty symbols are measured concentration and the solid symbols are the computed theoretical maximum concentration obtained accounting for the Taylor diffusion in the tubing.

2 mol.L^{-1} (Bethke (1996)). The outlet concentrations $C_{Ca}|_{out}(t)$ and $C_{Mg}|_{out}(t)$ are always lower than the equilibrium concentrations \tilde{C}_{Ca} and \tilde{C}_{Mg} respectively, indicating that dissolution reaction occurs far from equilibrium. Consequently, the instantaneous sample average mass-transfer rate \bar{R} (in $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) for calcite dissolution (equation 8.4) can be modelled using the transition state theory (Lasaga (1998)) :

$$\bar{R} = \frac{1}{V} \int_V r(\mathbf{x})\sigma(\mathbf{x})[1 - I(\mathbf{x})]d\mathbf{x}, \quad (8.5)$$

where \mathbf{x} is a position vector ($\mathbf{x} = (x, y, z)^T$, with z in the main direction of the flow), r is the kinetics rate coefficient (r is an intrinsic property of the reaction [$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$], see Pokrovsky et al. (2008)), σ is the specific reactive surface coefficient expressed here in reaction surface area per volume of fluid and I is the saturation index.

$$I = \frac{IAP}{K_{eq}} = \frac{a_{Ca^{2+}}a_{HCO_3^-}}{a_H + K_{eq}}, \quad (8.6)$$

where IAP stands for the Ion Activity Product. The values of I are known for the inlet and outlet water only (Table 8.1), while the values of $r(\mathbf{x})$ and $\sigma(\mathbf{x})$ are unknown yet.

The experiments presented here clearly show the role of CO_2 partial pressure in driving the dissolution process. As described by Lasaga (1984) and then Golfier et al. (2002), the dissolution mechanism at the pore-scale can be separated into three steps : i) transport (by diffusion and advection) of the reactants to the reaction surface, ii) heterogeneous reaction at the mineral surface, and iii) transport of reaction products away from the reactive surface. The effective kinetics is controlled by the slowest of these three steps. It is generally accepted that transport of the solute to and from the reactive surface is associated with similar characteristic time. Thus, we can consider two limiting cases. If the characteristic time of reaction is short compared to the characteristic time of transport, the reaction is called transport-limited. Conversely, if the hydrodynamic renewal of the reactive fluid is high, then the reaction is surface-reaction-limited. This behaviour is characterised macroscopically by the sample-scale Damköhler number,

$$Da(t) \equiv \frac{\bar{v}(t)L}{\bar{u}(t)}, \text{ for } Pe > 1, \quad (8.7)$$

where \bar{v} is the sample-averaged reaction velocity [s^{-1}], L is the sample length [m], \bar{u} is the sample-averaged seepage velocity magnitude [m.s^{-1}] and $Pe \equiv \bar{u}l/d_0$ denotes the sample average value of the local Peclet number. The value of Pe characterises the reactant renewing at the fluid-rock interface with d_0 the molecular diffusion ($7.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ for Ca) and l the characteristic length of the pores. Using $l \approx 0.2 \times 10^{-3} \text{ m}$ (evaluated from XMT data) and $\bar{u} = QL/\bar{\phi}V \approx 3.4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, the values of Pe are larger than 10^2 for experiments D1 to D3, so that the Pe condition for equation 8.7 is satisfied.

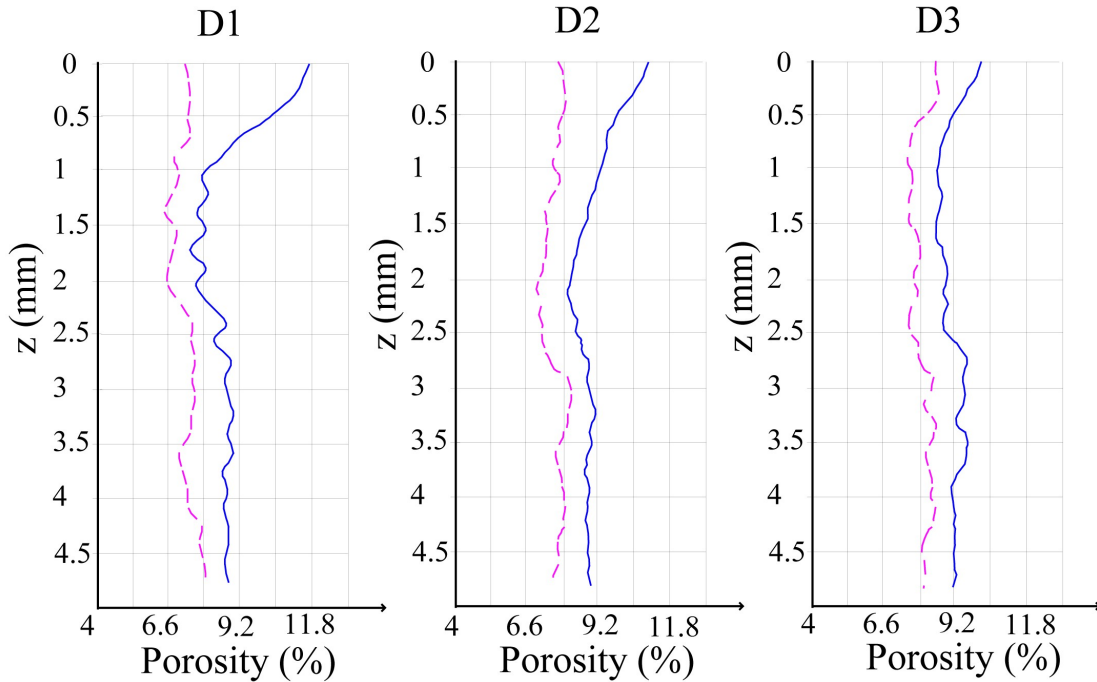


FIG. 8.7 – x-y averaged porosity profiles along the samples in the flow direction (z) before the experiment (pink) and after the experiment (blue).

If $Da \ll 1$, dissolution is surface-reaction-limited, whereas dissolution is transport-limited if $Da \gg 1$. At the Darcy scale, transport-limited dissolution will lead to non-uniform dissolution. The localization of dissolution features is a result of positive feedback between the local increase of pore diameter and the renewal capacity of the fluid in these enlarged pores (Hoefner and Folger (1988); Golfier et al. (2002)). In this case, we would expect the formation of highly conductive flow channels, known as wormholes. The distribution and shape of the wormholes are controlled by the (initial) heterogeneity of the pore structure and the correlation length of the (initial) permeability field. For the value of Pe encountered here, we expect the properties of the wormholes to be independent of Pe because the diffusive transport is negligible. While rigorously defined for reaction controlled by zero-order kinetics (*i.e.* rate independent of the reactant concentration), the definition of Da for the first-order kinetics law given in equation 8.5 requires introducing a concentration normalisation factor. Using equation 8.5, the sample-averaged reaction velocity \bar{v} is

$$\bar{v}(t) = \frac{\bar{R}(t)}{(\Delta C_{Ca})^*} \quad (8.8)$$

where $(\Delta C_{Ca})^* = C_{Ca}|_{out} - C_{Ca}|_{in}$ is the normalization factor that is conveniently defined as the value ΔC_{Ca} for $Da = 1$. Conversely, at any time and for each of the dissolution experiment, the Ca mass balance is

$$\Delta C_{Ca}(t) = C_{Ca}|_{out}(t) - C_{Ca}|_{in}(t) = \frac{\bar{R}(t)}{Q} \int_V \phi(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x} = \frac{\bar{R}(t)\bar{\phi}V}{Q}. \quad (8.9)$$

Combining equations 8.7 to 8.9, we obtain the expression of the Damköhler number as a function of the Ca concentration balance alone for a given sample length L :

$$Da(t) = (\Delta C_{Ca}(t))/(\Delta C_{Ca})^*. \quad (8.10)$$

By definition, $Da < 1$ denotes a surface-reaction-limited behaviour that we assume reflects homogeneous dissolution in the sample. This is obviously the case for D3, while we observe significant wormhole structures for D1 and D2 (Figure 8.7 and 8.8). Consequently, the value of $(\Delta C_{Ca})^*$ is evidently close to the value of $C_{Ca}|_{out} - C_{Ca}|_{in}$ measured for D3. In the following, we assume that $(\Delta C_{Ca})^*$ is equal to $C_{Ca}|_{out} - C_{Ca}|_{in}$ measured for D3 and D2 at $t = t_e$; the reason for this choice will be discussed later. The expected patterns of dissolution controlled by the composition of the inlet fluid are confirmed by the analysis of the XMT images (Figures 8.7 and 8.8). For experiment D1, we observe the formation of few conical penetrative wormholes associated with a large increase of porosity localized in the vicinity of the inlet. Experiment D2 displays dissolution localisation patterns, but more diffusely distributed across and along the sample. In detail, we observe the formation of several reactive pathways described by Golfier et al. (2002) and Fredd and Fogler (1998) as ramified wormholes. In opposition, for the experiment D3, we observe a homogeneous porosity change along the sample, which confirms the observations obtained by X-ray microtomography, where mass dissolution patterns are uniformly distributed with no visible major flow paths.

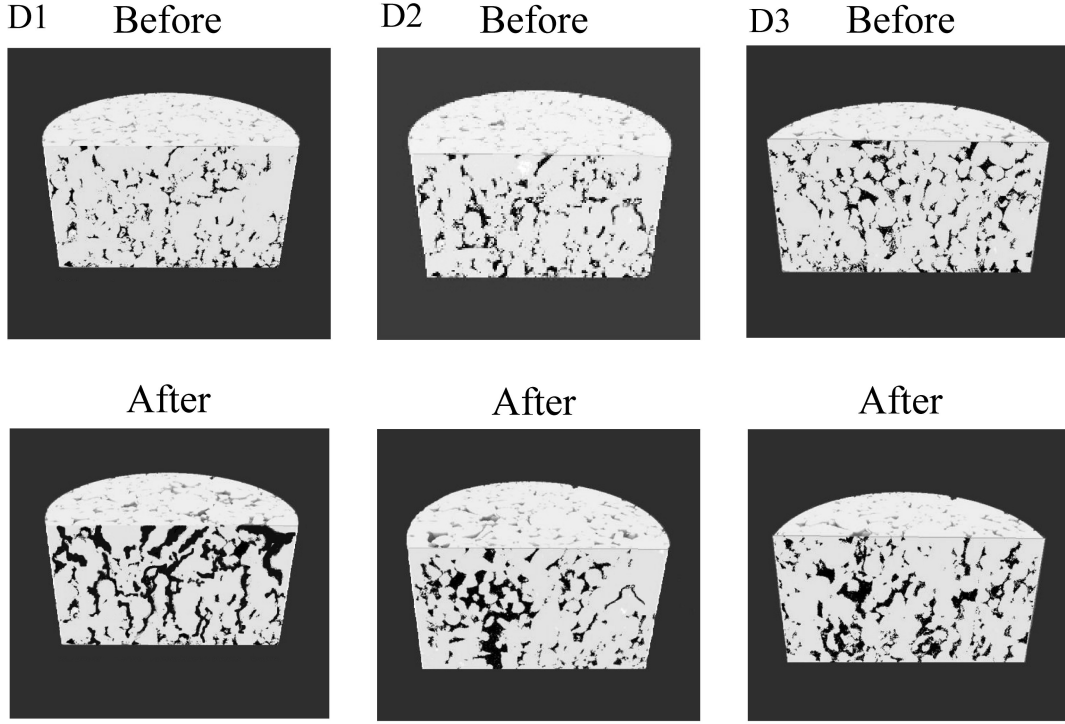
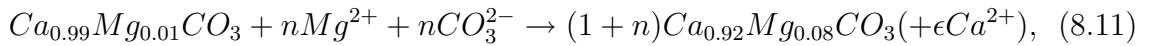


FIG. 8.8 – 3D XMT images of the cores before (top line) and after (bottom line) for experiments D1, D2 and D3. Black and white areas represent voids and solids, respectively. Image dimensions are : diameter 9 mm and height 4.5 mm.

Precipitation

For experiment P1, fluid analysis shows (Figure 8.6) that $\Delta C_{Ca} > 0$ and $\Delta C_{Mg} < 0$ whatever the value of t denoting the sink of Mg within the sample, which is likely associated with Mg-calcite precipitation. For $t > t^{(0)}$, $\Delta C_{Ca} < 0 \ll -\Delta C_{Mg} < 0$ and $|\Delta C_{Ca}|$ decreases while $|\Delta C_{Mg}|$ increases with time ($|i|$ denotes the absolute value of i). This can be due to nucleation process. SEM imaging coupled with chemical analysis indicates the occurrence of neoformed magnesium-calcite crystals of formula $Ca_{\alpha}Mg_{\beta}CO_3$ with $\alpha = 0.92 \pm 0.04$ and $\beta = 0.08 \pm 0.04$ localized at the oolite surfaces (Figure 8.9). Consequently, mass transfer can be described in average by the following formula :



where $n \approx 0.076$ is determined by a simple stoichiometric balance. Accordingly, this dissolution-precipitation process yields a volume increase of about 7.6% locally. Precipitation features cannot be visualized by the XMT technique, because they are smaller than the XMT resolution ($5.06 \mu m$). At sample scale, we observe a steady decrease in porosity during the 700 minutes run time (Figure 8.11).

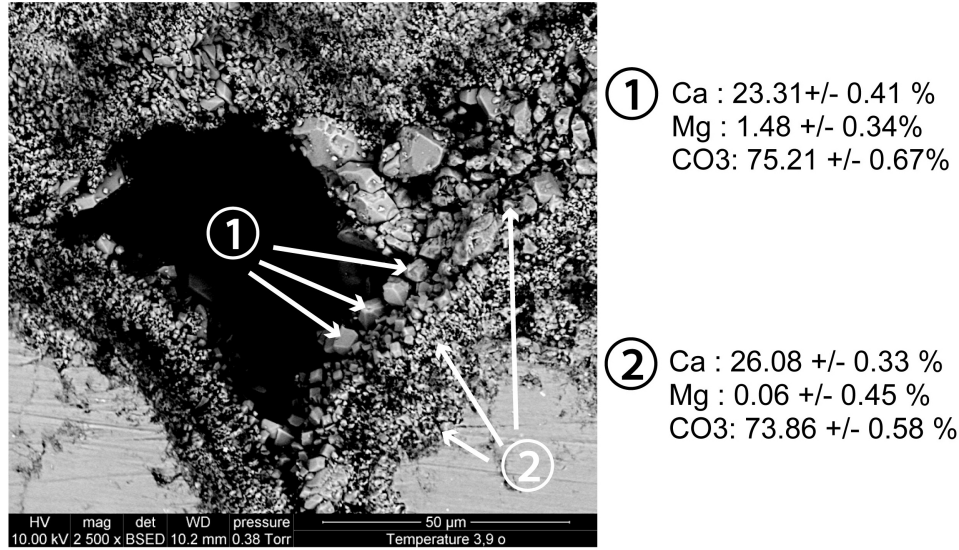


FIG. 8.9 – Secondary electron micrographs (SEM) showing Mg-calcite precipitated during experiment P1.

8.3.2 Porosity and specific surface changes during dissolution

As stated in section 8.2.4, a reference value of the porosity is required to calculate the porosity by integration of equation 8.3. Porosity measured by processing the XMT data is expected to be misevaluated because of the cutoff scale imposed by the voxel size dimension. Indeed, the surface roughness and microstructures of the micritic cement are not properly resolved because they are on a smaller scale than the XMT resolution (*i.e.* $5.06 \mu\text{m}$). Nevertheless, both the cement and oolite roughness microstructures display large reactive surface-areas and are dissolved in the early stage of the experiments (Figure 8.10). For each of the dissolution experiments, the porosity measured by XMT at the end of the experiment is the best evaluation of the true porosity. Consequently, using equation 8.3, we can write the sample-averaged porosity for a given experiment as follows :

$$\bar{\phi}(t) = \bar{\phi}^{(f)} - \frac{(V_{CaCO_3})^{(f)} - V_{CaCO_3}(t)}{V}, \quad (8.12)$$

where $\phi^{(f)}$ and $(V_{CaCO_3})^{(f)}$ are the porosity obtained by XMT and the volume of dissolved calcite at the end of the experiment $t = t^{(f)}$, respectively. In the case of experiment P1, the reference porosity is taken at $t = 0$ and equation 8.12 can then be rewritten as $\bar{\phi}(t) = \bar{\phi}^{(0)} + V_{CaCO_3}(t)/V$ in this case. Consequently, we expect a higher uncertainty on the value of the initial porosity $\bar{\phi}^{(0)}$. Figure 8.11 presents the sample-averaged change in porosity for the four experiments (D1, D2, D3 and P1). The sample average mass-transfer rate ($\bar{R}(t)$) is calculated by introducing equations 8.2 and 8.9 in equation 8.3. For any value of t we obtain :

$$\bar{R}(t) = \frac{1}{v\bar{\phi}(t)} \frac{\partial \bar{\phi} t}{\partial t} \quad (8.13)$$

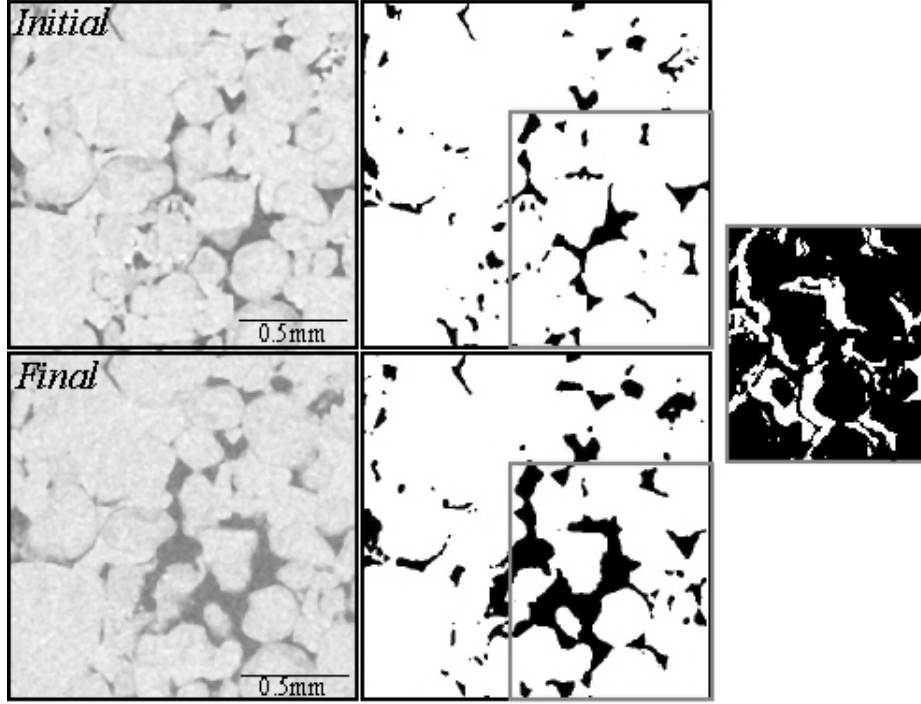


FIG. 8.10 – XMT cross-section of the sample used for experiment D1. Left column shows the X-ray images before and after the dissolution experiment. Grey levels indicate the X-rays absorption intensity. Middle column shows the corresponding binary images, with calcite indicated in white and voids in black. The box outlined in middle column is the area of the visualization for the right hand figure where dissolved calcite (in white) is visualized.

For $Da < 1$, dissolution is surface-reaction-limited and dissolution is assumed spatially homogeneous. In this case, the control of the chemical gradients in the sample (*e.g.* $\partial C_{Ca}/\partial z$) is negligible and equation 8.5 can be expressed in terms of sample-averaged values : $\bar{R}(t) = \bar{r}'\bar{\sigma}(t)$, where $\bar{r}' = \bar{r}[1 - \bar{I}]$ is the average reaction rate defined by the composition of the inlet fluid (*i.e.* pH, P_{CO_2} and C_{Ca}) and thus independent of t . For a given inlet composition, the sample average reaction rate is controlled by the reactive surface area, that in turn is controlled by porosity : $\bar{R}(t) = \bar{r}'\bar{\sigma}((\bar{\phi}(t)))$. Using the general formulation (see Noiriél et al. (2008) in appendix A) $\bar{\sigma}(t) = \bar{\sigma}^* (\bar{\phi}(t)/\bar{\phi}^*)^{-w}$, where $\bar{\sigma}^*$ and $\bar{\phi}^*$ are the values of the reactive surface area and of the porosity taken at the beginning of the homogeneous dissolution regime and w is a non-null positive coefficients, the porosity change with time is obtained by integrating equation 8.13 with respect to $\bar{\phi}$ and t . This leads to a simplified form of the non-linear Bleasdale-Nelder equation (*e.g.* Schabenberger and Pierce (2001)) :

$$\bar{\phi}(t) = \bar{\phi}^* (1 + A(w)t)^{1/w} \quad (8.14)$$

with the coefficient $A(w) = \bar{r}'\bar{\sigma}^*vw$, where w and \bar{r}' characterise the reaction regime, $\bar{\phi}^*$ and $\bar{\sigma}^*$ characterise the porous media before the dissolution and v is the calcite molar volume.

Accordingly, the value of $A(w)$ and w for experiments D3 ($Da \leq 1$) can be obtained

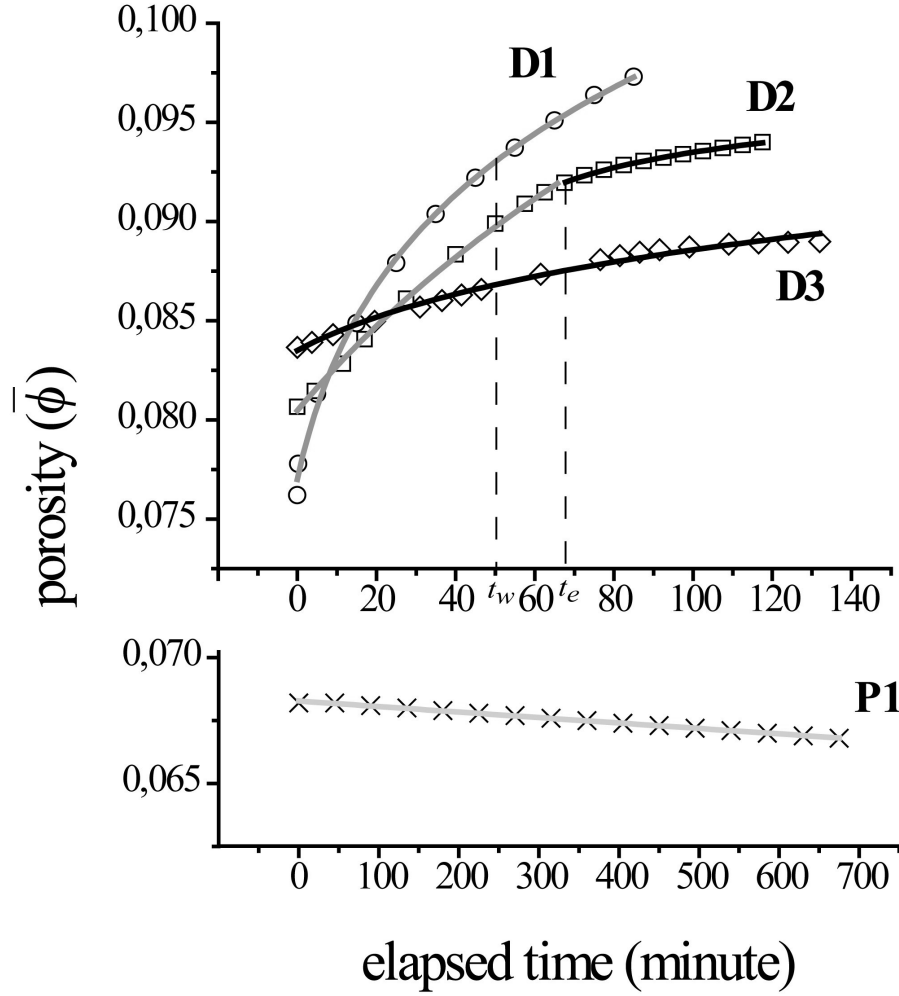


FIG. 8.11 – Porosity calculated from Ca and Mg mass balances (equation 8.12) for experiments D1 (circles), D2 (squares), D3 (diamonds) and P1 (crosses), and model curves (equation 8.14).

by fitting the $\phi(t)$ data with equation 8.14 and $\phi^* = \phi^{(0)}$. Experimental data and model are displayed in Figure 8.11, and parameter values are given in Table 8.2. Interestingly, we observe also a very good fit of equation 8.14 for experiment D1 which is performed at $Da > 1$. Specifically, the entire porosity trend can be fitted with a single set of parameters (w and $A(w)$), showing that the dissolution regime is unaffected by the breakthrough of the wormholes that occurs at $t = t_w \approx 50$ minutes as shown by the permeability curves (see Figure 8.12 and discussion below).

The excellent fit of D1 data using the sample-averaged time-independent parameters \bar{r} and $[1 - \bar{l}]$ is pertinent for modelling non-homogeneous dissolution, or, in other words dissolution for $Da > 1$ can be considered as macroscopically homogeneous despite the local heterogeneity of the dissolution process. For experiment D2 one must account for the change, at $t = t_e$, from transport-limited dissolution (*i.e.* $Da > 1$) to reaction-rate-limited dissolution (*i.e.* $Da < 1$). Thus, two sets of parameters (w and $A(w)$) are required to fit data for $t < t_e$ and $t > t_e$ respectively, with a continuity

	A	w	$\bar{\phi}^*$	$\bar{r}'\bar{\sigma}^*$ (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)	\bar{r}' (10 ⁻⁴ mol.m ⁻² .s ⁻¹)	$\bar{\sigma}^*$ (10 ⁵ m ⁻¹)
D1	0.126	10.52	0.077	323.37	3.32	9.74
D2 ($t < t_e$)	0.016	5.514	0.080	80.78	0.35	23.08
D2 ($t > t_e$)	0.044	54.00	0.092	22.07	0.35	6.31
D3	0.029	23.23	0.084	34.09	0.05	68.18

TAB. 8.2 – Fitted parameters from equation 8.14 for experiments D1 to D2, and kinetics rates evaluated from Pokrovsky et al. (2008).

condition for $\bar{\phi}(t = t_e)$. The excellent fit of the model, given by equation 8.14 to the porosity data for $Da > 1$, yields an important, unexpected, conjecture : potential time-resolved mass transfers are mainly controlled by the initial dissolution regime, *i.e.* by the group $\bar{r}'\bar{\sigma}^*$. This term fully characterises the nominal chemical forcing within the sample, while w controls the time-resolved efficiency of the dissolution.

Figure 8.3.2 shows that $\bar{r}'\bar{\sigma}^*$ increases with the average value of Da , *i.e.* with the inlet fluid disequilibrium : $(\bar{r}'\bar{\sigma}^*)_{D1} > (\bar{r}'\bar{\sigma}^*)_{D2(t < t_e)} > (\bar{r}'\bar{\sigma}^*)_{D3}$. It is worth noticing also that $(\bar{r}'\bar{\sigma}^*)_{D2(t > t_e)}$ is very similar to $(\bar{r}'\bar{\sigma}^*)_{D3}$ (see Table 8.2). This means that the ramified wormhole dissolution regime change to homogeneous dissolution (for D2) occurs for value of $\bar{r}'\bar{\sigma}^*$ that characterise $Da \approx 1$. Evaluating \bar{r} using the kinetics constants given by Pokrovsky et al. (2008) and using the average value of I calculated by the arithmetic mean between I_{in} and I_{out} (cf. Table 8.1), we calculate the value of $\bar{\sigma}^*$ for each of the experiments (Table 8.2 and Figure 8.14). In opposition to what we observe for $\bar{r}'\bar{\sigma}^*$, the value of $\bar{\sigma}^*$ is inversely proportional to the average value of Da : $(\bar{\sigma}^*)_{D1} < (\bar{\sigma}^*)_{D2(t < t_e)} < (\bar{\sigma}^*)_{D3}$. This emphasizes the localization of the dissolution. The reactive surface area is limited when dissolution is concentrated in wormholes, while homogeneous dissolution induced by low reactivity inlet fluid is associated with extensive reactive surface areas. Replacing $\bar{\phi}(t)$ (equation 8.14) in equation 8.13 one can calculate the time-resolved reactive specific surface :

$$\bar{\sigma}(t) = \frac{\bar{\sigma}^*}{1 + At}. \quad (8.15)$$

Figure 8.14 reports the specific surface $\bar{\sigma}(t)$ versus t for experiments D1, D2, and D3; $\bar{\sigma}$ decreases with time as expected. Let us stress again that the model (equation 8.14) used to fit the experimental porosity data (Figure 8.11) and subsequently to derive the time-resolved reactive surface area (equation 8.15 and Figure 8.14) is controlled by constant parameters. This emphasise that the distinctly different dissolution regimes are almost independent on the surface area changes, at least for the duration of the experiments, whereas at the opposite the dissolution regime controls the change in $\bar{\sigma}(t)$ with time. This is particularly well visible in experiment D2 when at $t = t_e$ dissolution regime change from $Da > 1$ to $Da < 1$, with a well marked change in $\partial\bar{\sigma}(t)/\partial t$.

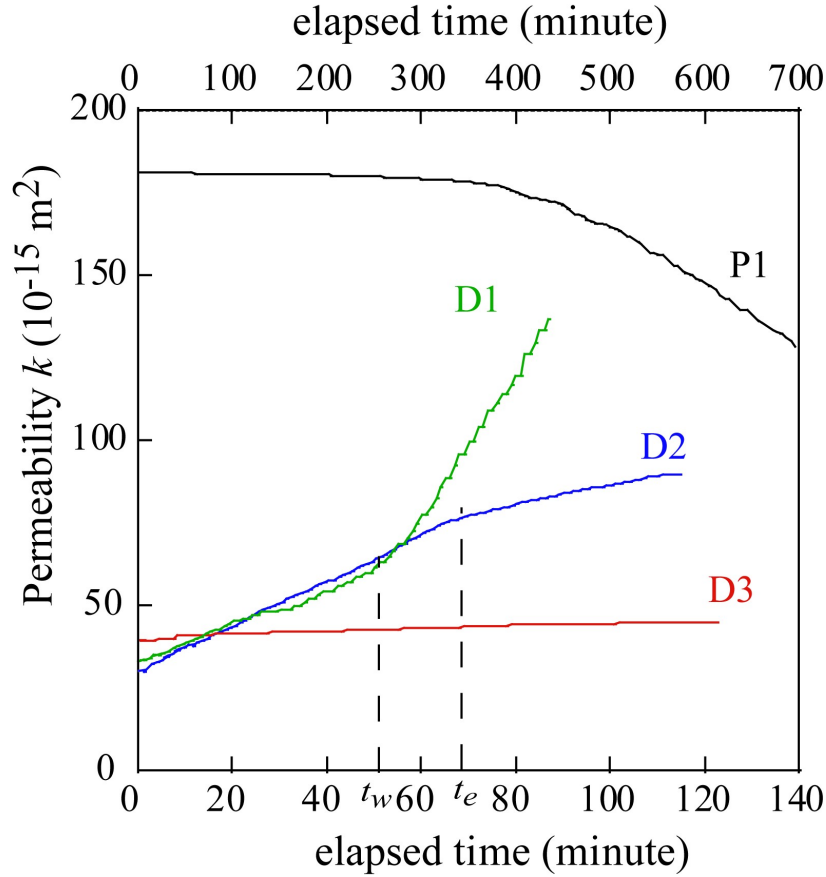


FIG. 8.12 – Variation of sample permeability with elapsed time for the dissolution experiments (D1-D3) and the precipitation experiment P1.

8.3.3 Permeability versus porosity

The changes in permeability with time $k(t)$ for experiments D1 to D3 and P1 are displayed in Figure 8.12. We recall that we derive $k(t)$ from the differential pressure records using equation 8.1 with a constant flow rate. Unsurprisingly, permeability increases in the three dissolution experiments (D1 - D3), whereas it decreases in the precipitation experiment (P1). We point out that the samples used for the three dissolution experiments are similar, with an initial permeability of $35 \pm 3 \times 10^{-15} \text{ m}^2$, while the sample used in experiment P1 has a higher initial permeability (*i.e.* $180 \times 10^{-15} \text{ m}^2$), even though all samples were taken side-by-side from the same core. Permeability changes are clearly linked to the inlet disequilibrated fluid.

Experiment D1 displays an important change in permeability increase rate corresponding to the breakthrough of the conical wormholes at $t_w \approx 50$ minutes. Conversely, a small change in the permeability increase rate is observed at $t = t_e$ for experiment D2, while experiment D3 displays a steady slow permeability increase with time. For experiment P1, $k(t)$ is characterised by two distinctly different rates, which are nevertheless associated with a single rate of decrease in porosity (Figure 8.11). The origin of this behaviour will be discussed later. The distinctly different porosity and permeability trends obtained in experiments D1 - D3 characterise dissolution patterns

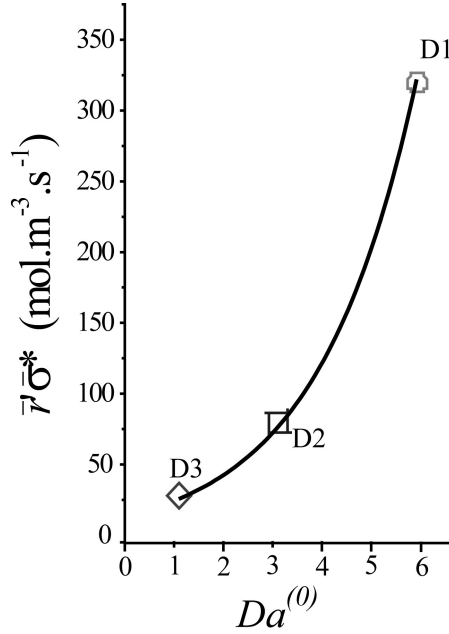


FIG. 8.13 – $\bar{\tau}'\bar{\sigma}$ versus $Da^{(0)}$ (fitted by an exponential law) for experiment D1 (circles), D2 (squares) and D3 (diamonds).

controlled by initial CO_2 partial pressure and the saturation index. Up to this point in the discussion, our results show that dissolution can display distinctly different patterns along the path followed by CO_2 -enriched fluids in the reservoir. However, we cannot use this observation to model reservoir-scale processes until both the porosity changes and the related permeability changes are parameterized according to the fluid composition.

Permeability is an intrinsic macroscopic property of the rock that results from a combination of several parameters including the geometry of the pores and throats, as well as, more importantly, the sample-scale connectivity of the voids (Mavko and Nur (1997); Pape et al. (1999)). In spite of this complexity, the essential behaviour can often be evaluated successfully from the porosity ϕ using power-law relationships following the Kozeny-Carman model (Kozeny (1927); Carman (1937); Dullien (1992); Pape et al. (1999)) : $k \equiv \lambda \bar{\phi}^i / \tau \bar{s}^j$, where \bar{s} is the average specific surface-area, τ is the tortuosity ($\tau \geq 1$), and λ is a geometric factor expressing all the other rock-specific static parameters, while i and j reflect the dynamic behaviour of the relation. For example, the values of i and j for homogeneous sandstones (*e.g.* Fontainebleau sandstone) are close to 3 and 2 respectively, and up to 10 for some cemented sandstone (Bernabé et al. (2003)). As a rule, tortuosity changes with time are difficult to measure. Nevertheless, using the same sample as those investigated here, Luquot et al. (2008) show that tortuosity changes have a minor effect on permeability changes and can be reduced to a constant geometric factor. Moreover, in the case of rocks displaying complex pore structures and/or when dissolution displays marked localisation, the specific surface-area cannot be measured directly. Several alternative relations have been proposed to account for deviations from the Kozeny-Carman model. In instance, Bourbié et al. (1987) proposed the scaling relation $k \equiv \lambda' \bar{\phi}^m \bar{d}^2$, where \bar{d} is the average grain diameter. However, the definition of “grains” is useless for most limestone rocks because of the large granulometric variability and marked anisotropy of the shape of the rock clusters. Furthermore, we clearly showed that only

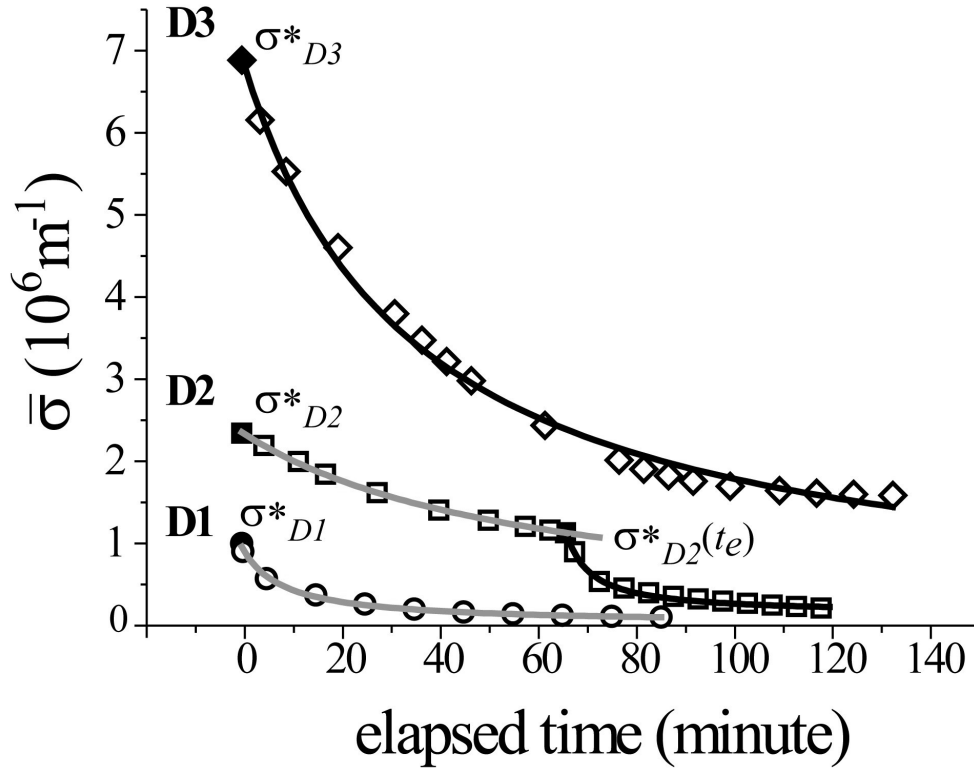


FIG. 8.14 – Reactive specific surface $\bar{\sigma}$ versus elapsed time for experiments D1 (circles), D2 (squares) and D3 (diamonds).

a fraction of the porous media is concerned for transport-limited dissolution (*i.e.* $Da > 1$), so that grain diameter is certainly not a pertinent parameter to determine Da -dependant porosity-permeability relationship, in general.

For low-porosity media, but far from the percolation threshold, it is often observed from measurements on samples that changes in permeability scale more or less with porosity only, *i.e.* $k \sim \bar{\phi}^n$ (Bernabé et al. (1982)). The relationship $k \sim \bar{\phi}^n$ (with $n = i + jw$) can be easily derived from the Kozeny-Carman model by assuming that $\bar{s} \propto \bar{\sigma}(t) \propto \bar{\phi}^{-w}$. Accounting for the occurrence of a porosity threshold value ϕ_c below which porosity is unconnected at the scale of the sample and therefore $k = 0$, the functional relationship is (*e.g.* Martys et al. (1994)) :

$$k \equiv \theta(\phi - \phi_c)^n, \quad (8.16)$$

where the unit scaling and constant parameters characterising the rock and the mass transfer processes are lumped together in θ and n , respectively. A similar power-law function was successfully used by Noiriél et al. (2004) to explain time-resolved porosity and permeability data in the course of reaction-rate-limited limestone dissolution.

Figure 8.15 shows the evolution of permeability versus porosity during experiment P1. We recall that P1 is characterised by an increase of the rock volume during Mg-rich calcite precipitation on the oolite surfaces, with both ϕ and k decreasing. The plot of $\log(\phi)$ vs. $\log(k)$ reveals two trends with a transitional behaviour for $400 < t < 600$ minutes. In the first part of the experiment, the $\log(\phi)$ versus $\log(k)$ plot is linear and

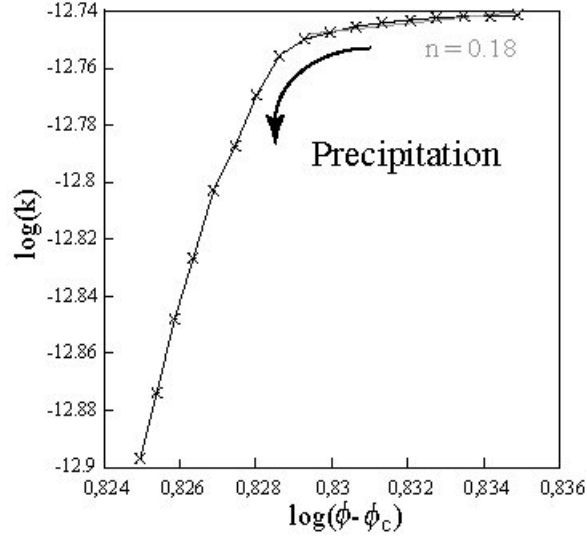


FIG. 8.15 – Log permeability versus log porosity for the precipitation experiments.

equation 8.16 can be applied with a very low value of the power law exponent : $n = 0.18$. For $t > 600$ minutes $\log(\phi)$ versus $\log(k)$ is not linear, *i.e.* $\partial^2(\log(k))/\partial(\log(\phi))^2$. This indicates that porosity approaches the percolation threshold ϕ_c . We use a second-order polynomial approximation to evaluate $\phi_c \approx 0.059$.

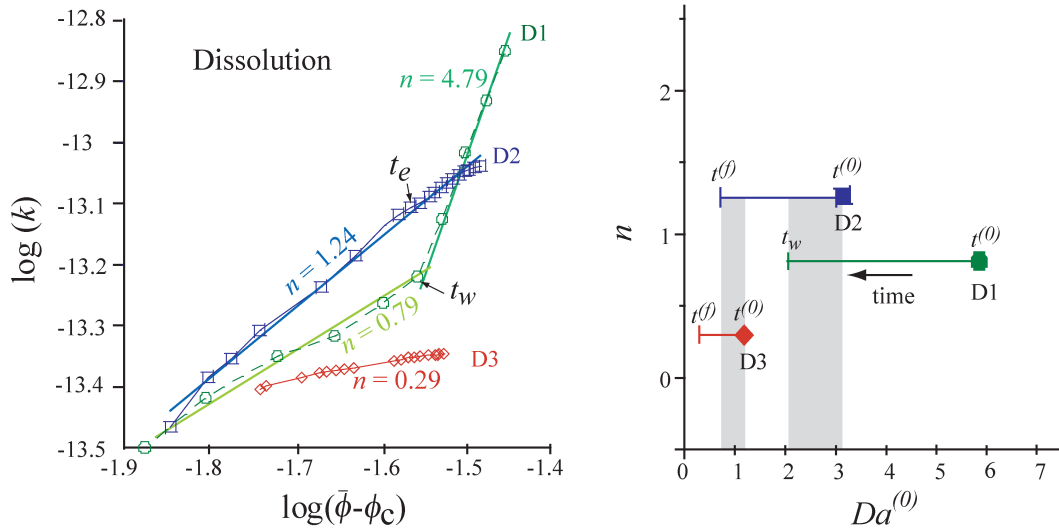


FIG. 8.16 – Left : log-permeability versus log-porosity for the dissolution experiments D1 (circles), D2 (squares) and D3 (diamonds). Right : Exponent n versus $Da^{(0)}$ for experiments D1 (circles), D2 (squares) and D3 (diamonds). The range of $Da(t)$ for each of the experiment is reported (horizontal lines) as well as the overlapping between experiments D1-D2 and D2-D3.

Figure 8.16 displays the variation of permeability as a function of porosity during the dissolution experiments D1 - D3. For experiment D1, the variation of $\log(\phi)$ vs. $\log(k)$ displays a dual slope behaviour reflecting the wormhole breakthrough. In term

of application to reservoir modelling only the first part of the curve where $n_{(D1)} = 0.79$ is useful; the second part being induced by the finite size of the sample. For experiment D2 and D3, we obtain a single-slope $\log(\phi)$ versus $\log(k)$ plot for $t > t^{(0)}$ with $n_{(D2)} = 1.24$ and $n_{(D3)} = 0.29$, respectively. This result is somewhat surprising for D2 because it implies that the change in permeability with porosity can be described as a single phenomenological process, while dissolution changes from transport-limited dissolution (*i.e.* $Da > 1$) to surface-reaction-limited dissolution (*i.e.* $Da < 1$) at $t = t_e$. Figure 8.16 displays n versus $Da^{(0)}$ (*i.e.* Da for $t = t^{(0)}$), where it can be seen that the higher value of n is obtained for experiment D2, *i.e.* for the experiment with intermediate value of $Da^{(0)}$. Moderate positive values of Da seems to be the most efficient to increase permeability while inducing minimal modification of the porosity in the vicinity of the injection well. Controlling such value of Da , by tuning the injection rate is certainly effective to keep reservoir cohesion in the vicinity of the injection well and promote a rapid spreading of the reaction front. Another critical result summarized in Figure 8.16 is that each of the experiment can be characterised by a single value of exponent n independently of the change with time of the sample-averaged Damköhler number (equation 8.10) or conversely, independently of the change with time of the sample-averaged reactive surface area (Figure 8.14 and equation 8.15). For instance, results presented in Figure 8.16 show that different values of n control the $k - \phi$ function for the same values of Da (overlapping of Da for experiments D1-D2 and D2-D3 are enlighten in Figure 8.16). This result indicates that the exponent n is controlled, at least for the duration of the experiments, by the inlet fluid chemistry. This emphasizes a strong memory effect and consequently the non locality of the $k - \phi$ function. Yet, the short duration of the experiments does not allow determining the formulation and the characteristic time of the memory effect. Nevertheless, it can be seen from Figure 8.16 that the data recorded during the last 30 minutes of experiment D2 seem to deviate from the main trend with lower values of the exponent n . Long-lasting experiments must be performed to investigate the $k - \phi$ function for large values of t .

At this stage of our investigation, it is impossible to parameterize ubiquitously the permeability versus porosity changes for a direct use in reservoir model. However, the results show that the $k - \phi$ function can be parameterised from laboratory experiments to model the earliest mass transfers occurring at the dissolution front. Indeed, we show that the $k - \phi$ function at location x in the reservoir is determined by the reactivity of the fluid that first percolates this portion of the rock. A single parameter n allows relating $\partial k(t')/\partial \phi(t')$ for $t' < t^*$, where t' is the elapsed time from the first arrival of the reaction front at location x and t^* is the characteristic time of the memory effect, that appears to be in the order of a few hours for highly reactive fluid in carbonates (Figure 8.16). Therefore, we believe that the parameterization of the $k - \phi$ function at the reaction front using the local value of the Da number may improve strongly the accuracy of the reservoir scale model.

8.4 Summary and Conclusions

We present a set of four flow-through experiments allowing us to describe mass transfer processes (1) in the vicinity of the injection well where P_{CO_2} is maximal and dissolution is non-uniform, and (2) at distant locations where dissolution becomes more and more uniform, up to a point where precipitation is observed. This set of experiments is performed for $P - T - P_{CO_2}$ conditions representative of the probable *in situ* conditions for deep saline aquifers or depleted oil reservoirs.

As a general rule, we expect non-uniform dissolution to occur near the injection well in calcite-rich reservoirs because of the high reactivity of calcite at low pH conditions. The experiment performed with P_{CO_2} close to the total pressure P supports the formation of highly conductive long-distance correlated flow channels, associated with a transport-controlled dissolution. These features strongly modify the permeability, while the macroscopic porosity is only moderately affected. For intermediate values of P_{CO_2} , the mass transfer changes from transport-controlled to kinetically-controlled dissolution. Uniform dissolution is obtained for $P_{CO_2} = 2.5$ MPa. These three dissolution experiments display distinctly different scaling laws relating the variations of porosity against permeability. Clearly, classical laws relating permeability (k) to porosity (ϕ) using rock-dependent parameterization alone cannot account for changes in permeability triggered by local fluid-rock disequilibrium. Hence, macroscale porosity-permeability relationships must be parameterized not only to reflect the rock-type-dependent properties, as generally performed when modelling low-reactivity systems, but also to take account of the local dissolution regime.

Finally, for the experiment with $P_{CO_2} = 0.7$, *i.e.* reproducing conditions far from the injection well, we observe a macroscopically-uniform decrease of the porosity associated with Mg-calcite precipitation in the reservoir. However, the rate of decrease in permeability rises sharply as the porosity approaches ϕ_c , indicating a probable permeability clogging of the medium if precipitation conditions persist.

Using this set of experiments, we extract step by step the macroscopic parameters required to formulate the dependence of the porosity-permeability scaling on local fluid-rock disequilibrium :

1. The value of porosity at the percolation threshold is evaluated using the precipitation experiment ($P_{CO_2} = 0.7$),
2. The sample-scale threshold value of the Damköhler number ($Da = 1$) is defined from the uniform dissolution experiment ($P_{CO_2} = 2.5$), allowing us to calculate the Da number for the other experiments,
3. The rate of increase of porosity $\partial\phi(t)/\partial t$ for each of the dissolution experiment is calculated from the amount of calcium produced in the sample, and subsequently the time-resolved porosity is obtained using XMT images to constrain the time integration of $\partial\phi(t)/\partial t$.
4. The exponent n of the porosity-permeability power law $k \sim (\phi - \phi_c)^n$ is measured for dissolution and precipitation experiments.

This experimental study gives indications of the possible behaviours that may occur at large scale during CO_2 injection in carbonates. There is still no way to characterise ubiquitously the $k - \phi$ function, but the results presented here give important

new indications of the challenge in modeling permeability versus porosity changes. The critical conclusions of this study are :

1. Time resolved porosity can be modeled by a macroscopic (sample-scale averaged) non-linear equation (equation 8.14). This equation, rigorously valid for homogeneous dissolution, appears to be valid also for non-homogeneous dissolution. If the nominal reaction rate is known from reactor experiments (*e.g.* Pokrovsky et al. (2008)), then equation 8.14 is fixed by two independent parameters which characterise the initial reaction specific surface $\bar{\sigma}^*$ and $\partial\bar{\sigma}/\partial\bar{\phi}$. These parameters characterise the dissolution regime, with a well marked behaviour change around $Da \approx 1$ (Figure 8.11).
2. Results (Figure 8.16) demonstrate that the $k - \phi$ function is non-local and can be modeled by a power law equation with a single exponent coefficient that is fully determined by the reactivity of the fluid initially percolating the sample. Yet, the determination of the memory function requires further theoretical and experimental works to be implemented in reservoir scale flow-reaction simulators. Nevertheless, it is now possible from the results presented here, or similar experiments for any given rock type, to parameterise the $k - \phi$ function for the earliest dissolution occurring in the vicinity of the reaction front.

Acknowledgments

This work was supported by TOTAL S.A., ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) and ANR "Captage et Stockage du CO₂" through the project "Geocarbonate-Carbonatation". These sources of funding are gratefully acknowledged. We thank John Kaszuba and the anonymous reviewer for their constructive comments.

Chapitre 9

Interactions fluide-roche dans les réservoirs carbonatés : Caractérisation des processus par microtomographie RX

Résumé

Les travaux de Luquot and Gouze (2008) (chapitre 8) ont montré que différents régimes de dissolution pouvaient avoir lieu le long du chemin d'écoulement du CO_2 dans un réservoir hôte. Ces différents régimes de dissolution (wormhole dominant, ramifié ou homogène) engendrent des évolutions des propriétés hydrodynamiques différentes. De même, il a été montré que selon l'agressivité du fluide (caractérisé par le nombre de Damköhler), différentes relations k - ϕ doivent être utilisées afin de prédire l'évolution de la perméabilité au cours des réactions chimiques.

Afin de mieux appréhender ces relations k - ϕ , la microtomographie RX a été utilisée pour caractériser les modifications à micro-échelle. L'utilisation de la microtomographie RX permet de déterminer la fraction de la roche qui réagit avec le fluide. En d'autres termes, dans le cadre de réactions fortement localisées, seule une partie de l'interface réagit avec le fluide. Le couplage entre le calcul des surfaces réactives déterminées par Luquot and Gouze (2008) et l'utilisation de la microtomographie RX permet de quantifier cette fraction de roche réactive. En particulier lors de l'expérience D1 au cours de laquelle la formation de wormhole dominant est observée, seule 10% de l'interface réagit avec le fluide. Connaître cette fraction est donc très important dans le cadre du stockage du CO_2 afin de déterminer les conditions d'injection permettant d'obtenir la fraction de réaction la plus grande.

Par ailleurs, la microtomographie RX a permis d'examiner la distribution spatiale de la porosité, de la surface réactive et de la tortuosité. Ces données ont permis d'expliquer l'origine des différentes relations $k - \phi$ proposées par Luquot and Gouze (2008). En particulier, ces calculs ont permis de déterminer l'importance relative de la tortuosité, de la surface et de la distribution en taille de pores dans la valeur du coefficient n dans les lois $k \propto \phi^n$. Ceci a permis de déterminer les paramètres majeurs caractérisant les relations $k - \phi$ lors de la formation de wormhole ou au cours de régime de dissolution homogène.

Ces résultats sont importants pour l'application de ces relations dans des modèles de modélisation du stockage du CO_2 dans lesquels bien souvent la tortuosité n'est pas prise en compte.

X-ray microtomography characterization of the hydro-chemical properties changes induced by CO₂ injection in limestone reservoir

L. Luquot, Ph. Gouze, M. Andreani and M. Lescanne
Publication en préparation pour Transport in Porous Media.

9.1 Introduction

Long-term CO₂ underground storage is potentially a valuable technique for mitigating carbon dioxide (CO₂) concentration in the atmosphere (Holloway (1997)). For instance, sedimentary layers including depleted oil and gas reservoirs and deep saline aquifers represent a possible huge storage capacity that is estimated at more than 10¹² tonnes (Bachu et al. (1994)). While limestone oil/gas reservoirs are occasional, deep saline aquifers are often limestones (Bachu et al. (1994)). In these rocks, the injection of massive volumes of supercritical CO₂ (scCO₂) may induce rapid and sustainable dissolution of the carbonate minerals in contact with the CO₂-enriched pore water in the vicinity of the scCO₂ front. The position of this front, where large concentration gradient develops, will move according, for instance, to the injection rate, the distance to the injection, the porosity and the temperature-pressure-salinity dependant CO₂ solubility, until all the CO₂ is dissolved and the water-mineral equilibrium state is recovered. As a result, the reservoir will be locally exposed to distinctly different chemical forcing, inducing localized or homogeneous dissolution processes depending on the effective mass transfer rates and reactants renewal. These distinct dissolution regimes will cause specific modifications of the porosity (ϕ) and permeability (k), with furthermore potentially important alteration of the mechanical properties of the reservoir along the migration path of the CO₂-enriched pore water.

Anticipating the modification of the reservoir properties during the injection period (on the scale of years) and the repository period (millennial scale) is a critical issue to design the injection operations and assess the storage performance and safety. However, modelling heterogeneous mass transfers in highly reactive systems is still challenging. Yet, two fundamental difficulties concern i) the measurement and

the implementation in the numerical models of the reactive surface area changes that controls the effective reaction rate, and ii) the parameterization of the constitutive relationship that relates porosity to permeability at the Darcy's scale (de Marsily (1986)) corresponding to the mathematical discretization of the transport equation in the models.

Because of the lack of explicit information, usually modellers assume a constant value of the reactive surface area or simple empirical models based on the ratio of surface-to-volume of spheres or other simple geometries (e.g. Xu et al. (2003); Pruess et al. (2003); White et al. (2005); Zeraï et al. (2006)). For homogeneous dissolution of homogeneous media, the spherical grain proxy model may be valid, assuming that the reactive surface area is calibrated from laboratory measurements in reactors. However, the grain surface area are deduced usually from BET measurements (Brunauer et al. (1938)) or simply from geometric or mineral mass considerations (e.g. Hodson et al. (1997); Gautier et al. (2001)), inducing large uncertainties (Hodson (2006)). Conversely, heterogeneous dissolution concerns, by definition, only a fraction of the porous media and therefore the reactive surface area cannot be modelled as constant or ubiquitously controlled by the average grain diameter of the rock-forming minerals. In this case, the determination of the reactive surface area requires a specific attention and further experimental investigations. So far, direct measurement of the reactive surface area for heterogeneous dissolution is not possible. In contrast, changes in the reactive surface area during dissolution can be deduced from the analysis of dissolution experiments. In instance, Noiriel et al. (2004) used X-ray microtomography (XMT) image-matching techniques to determine the average reactive surface area at different elapsed time during flow-through-core dissolution experiments. Yet, this technique is a highly time consuming procedure and furthermore can be applied only to small sub-domains (i.e. size of few pores). Alternatively, Luquot and Gouze (2008) calculated the reactive surface area changes during flow-through-core dissolution by the inversion of the time-resolved porosity data, using a fitted power model relating the reactive surface area to porosity.

The aim of this paper is to investigate the phenomenological links between the dissolution regime, the reactive surface area and the porosity-permeability relationship on the basis of XMT measurements. The first objective is to compute reactive surface area from XMT data and compare them to the reactive surface area obtained by Luquot and Gouze (2008) in order to test the validity of the power model. The second objective is to investigate the spatial distribution of the two structural parameters that control permeability at first order, namely the effective hydraulic diameter and the tortuosity, in order to explain the distinctly different porosity-permeability relationships observed by Luquot and Gouze (2008) for heterogeneous and homogeneous dissolution regimes.

9.2 Characterisation of limestone dissolution during CO₂ injection

9.2.1 Rationales

When dissolved in the pore water, CO₂ decreases strongly its pH and produces highly reactive geochemical systems where distinctly different regimes of dissolution may occur according to the spreading and the ongoing fate of the CO₂. For instance, localized (self-organized) dissolution processes have been extensively studied mainly in relation to well acidification techniques used in the oil industry for improving well productivity in limestone by increasing the permeability and creating preferential flow path (wormhole-like patterns) in the vicinity of the well (Fredd and Fogler (1998) ; Daccord et al. (1993a) ; Golfier et al. (2002) ; Cohen et al. (2008)). The interactions between the transport of the acid fluid, the chemical reactions, and the heterogeneities encountered at different scales, control the unstable behaviour of the mass transfers and the characteristics of the dissolution patterns. While the dissolution progresses, the pH and cation concentration increases and more homogeneously distributed dissolution is observed.

Darcy's scale parameters are required for reservoir scale modeling purposes. While the definition of Darcy's scale effective parameters is straightforward for homogeneous dissolution regimes, the scale effects and the initial meso-scale heterogeneity of the pore network make the prediction of wormhole-like dissolution much more difficult. Nevertheless, the studies referenced above emphasized the usefulness of the dimensionless Damköhler number $Da \equiv \bar{\nu}l/\bar{u}$ and the dimensionless Peclet number $Pe \equiv \bar{u}l/\bar{d}$ as complementary criteria for determining the occurrence of the different dissolution regimes (at Darcy's scale) as a function of the renewing of the reactant at the reaction surface by diffusion (\bar{d} is the average effective diffusion coefficient in m².s⁻¹) and advection (\bar{u} is the average water seepage velocity in m.s⁻¹) and of the average dissolution velocity $\bar{\nu}$ (in s⁻¹). In the following, upper-lined parameters (e.g. \bar{u}) denote sample-scale-averaged values. For the macroscopically homogeneous porous media studied here, it is assumed that these values characterise Darcy-scale processes.

Low values of Da corresponds to the homogeneous dissolution of the rock controlled by surface-reaction kinetics, whereas the dissolution is controlled by the transport of the reactants and consequently heterogeneous dissolution patterns develop, for high values of Da . The carbonate dissolution velocity $\bar{\nu}$ is usually approximated by a linear function of the intrinsic kinetic rate coefficient \bar{r} (in m⁻².s⁻¹), the reactive surface area S_r and the dimensionless saturation coefficient ($\bar{\Omega} = \bar{\Pi}/K$) that quantifies the disequilibrium state of the water-mineral system with $\bar{\Pi}$ the ion activity product and K the equilibrium constant of the reaction under consideration (Lasaga (1998)) : $\bar{\nu} = \bar{r}S_r(1 - \bar{\Omega})$. The values of r can be calculated from batch reactor measurements as a function of the temperature, the pH and the partial pressure of CO₂ (P_{CO_2}). In the case of calcite dissolution, the results obtained by Alkattan et al. (1998) indicate that i) the dissolution rates of calcite crystal and massive limestone are similar for pH < 4, ii) r decreases linearly with increasing pH < 4, and ii) the r versus pH relationship is temperature dependant ($T = 25-80$ °C). Conversely, Pokrovsky et al.

(2005) investigated the effect of P_{CO_2} ($0 < P_{CO_2} < 6$ MPa) on calcite dissolution rate and concluded that the effect of P_{CO_2} is low compared to that of pH ($3 < \text{pH} < 4$). Whereas \bar{r} can be considered as a known parameter and $\bar{\Omega}$ can be evaluated from water sample analysis, measuring S_r , which is expected to be highly variable depending on the dissolution regime, is challenging. To date, direct measurements are impossible and standard models based on simple reactive grains geometry are useless to account for both the complex structure of most of the porous limestones and the localisation of the dissolution for high Da values.

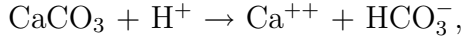
Going back the definition of Pe and Da , it is important to note that these parameters are defined according to a functional length l that, by definition, characterizes the distance for which it is pertinent to compare advection rate with diffusion rate and reaction rate to reactant renewal rate, respectively. This means that averaged value of the parameters must be definable over a characteristic distance l that is usually attached to the mean correlation length of the heterogeneities or to the sample size in case of homogeneous media. However, $\bar{\vartheta}$ and \bar{u} are scale-dependant when heterogeneities develop due to transport-controlled dissolution. Note that it is also the case for the effective diffusion coefficient which depends on the medium average tortuosity $\bar{\tau}$ and porosity $\bar{\phi}$: $\bar{d} = \bar{\phi}d_0/\bar{\tau}$. These remarks emphasize that in practice the use of Da as a parameter in models is attached to a specific observation scale l and furthermore it involves determining a reference value (i.e. $Da = 1$). To fulfil these requirements, it is necessary to measure simultaneously l -averaged values of ϑ and u , or alternatively ϕ and k for a given set of flow rates, inlet fluid compositions and hydro-chemical properties of the reservoir.

9.2.2 Experimental approach

Laboratory flow-through experiments using reservoir core samples and conditions representative of in situ injection of CO₂ in saline aquifers are few. Recently Luquot and Gouze (2008) reported original results from a set of reactive flow experiments through limestone reservoir samples at 100 °C and 12 MPa total pressure (P). These experiments aimed at characterizing mass transfers occurring i) near the injection well, where the aquifer fluid is almost saturated with CO₂ (i.e. $P_{CO_2} \approx P$), and ii) at increasing distances from the injection well, where the fluid displays lower P_{CO_2} values and higher divalent cation concentrations produced by rock dissolution along the fluid pathway. In the present paper, we will investigate the spatial and temporal distribution of the hydro-chemical properties within the samples first analysed by Luquot and Gouze (2008) in term of Darcy's scale processes.

The experimental procedure consists in injecting CO₂-enriched brine through a sample core of 9 mm diameter (D) and 18 mm length (L). The reservoir rock used in Luquot and Gouze (2008)'s study is an oolitic limestone cored at depth 1635 m in the Middle Jurassic Mondeville formation of the Paris Basin. This formation is a potential target for CO₂ injection. The rock is essentially composed of mm-scale recrystallized ooliths, partially cemented with micritic calcite. The bulk rock composition is 99% calcite (0.7% quartz, 0.2% pyrite, and 0.1% kaolinite). X-Ray diffraction, SEM and cathodoluminescence provide information on the precise nature of the mineral phase. All observations indicate that both the micritic cement and the ooliths are composed

of calcite of average formula $\text{Ca}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{CO}_3$. Consequently, because the Mg content of the calcite is negligible, the representative dissolution reaction is :



with the equilibrium constant $K(T = 100^\circ\text{C}) = a_{\text{Ca}}a_{\text{HCO}_3}/a_{\text{H}} = 0.168$, where a_i is the activity of species i (Lasaga (1998)).

Species (mmol.L ⁻¹)	D1	D2	D3
Na	1 000	1 000	1 000
Ca	8.25	9.37	10.0
Mg	0.16	0.19	0.21
Cl	1 000	1 000	1 000
CO ₂ (mol.L ⁻¹)	0.8	0.5	0.2
pH	3.21	3.51	4.02

TAB. 9.1 – Water composition for experiments D1, D2, and D3

Before the CO₂ injection, the composition of the brine used in the experiment is that measured in the aquifer and is thermodynamically at-equilibrium with calcite (Coudrain-Ribstein and Gouze (1993)). The artificial brine composition is obtained by dissolving laboratory-grade CaCl₂, MgCl₂ and NaCl salts in deionised water. The inlet fluid composition is given in tab. 9.1. The CO₂-enriched fluid is obtained by mixing the artificial brine pumped by a motorized dual piston pump system with liquid CO₂ stored in a second motorized piston pump. Mixing is performed at the targeted test pressure ($P = 12$ MPa), but at low temperature (5 °C). Then, the mixture is heated up to the desired temperature in a coil. The expected P_{CO_2} (i.e. $P_{\text{CO}_2} = 2.5, 6$, and 10 MPa) is obtained by controlling the flow rate ratio of the water and the liquid CO₂. The fluid is monophasic as long as P_{CO_2} is lower than the lower value of the pressure in the circuit. Therefore, a back pressure controller, consisting of a computer-controlled serial dual valve system, is fitted at the outlet of the percolation circuit. The back pressure controller imposes a constant pressure drop whatever the flow rate, while maintaining the desired pressure in the circuit with fluctuations less than 5%. The experimental apparatus and procedures are illustrated in Fig. 9.2.2. The sample surrounded by a silicon jacket is fitted inside the percolation cell, where both axial and radial confining pressures are applied to the sample. It is essential to apply a controlled confining pressure to mimic the natural conditions and balance the fluid injection and void the deviatoric stresses that might irreversibly damage the sample. Outlet fluids are sampled recurrently for cation analysis using ICP-AES techniques . The flow rate is maintained constant at $Q = 1.9 \times 10^{-8}$ m³/s for all the experiments.

The experiment protocol is as follows. First, the sample is scanned by XMT using the ID19 beam line of the European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France). Then, the sample is mounted inside the confinement cell and then saturated (following a vacuum period) with the rock-equilibrated brine which is injected at a constant flow rate to measure the initial permeability. At elapsed time $t = 0$, the brine-CO₂ mixture is injected at the same flow rate. At the end of the percolation-dissolution experiment the sample is stabilized in rock-equilibrated water and again scanned by XMT.

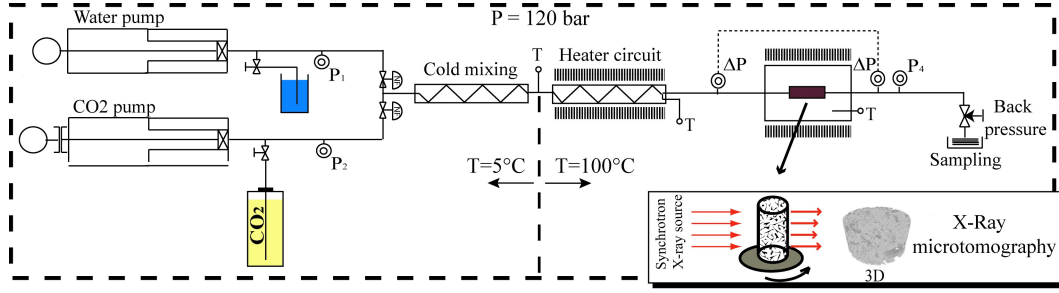


FIG. 9.1 – Schematic description of the experimental setup.

For these experiments, time-resolved sample permeability $k(t)$ is directly deduced from monitoring the pressure difference ($\Delta P(t)$) between the reactor inlet and outlet using Darcy's law $k(t) = -\mu L Q / s \Delta P(t)$, where s is the cross-sectional area of the sample and μ is the dynamic viscosity of the fluid. Conversely, the time resolved sample-scale-averaged porosity $\bar{\phi}(t)$ is deduced from concentration mass balance :

$$\bar{\phi}(t) = \bar{\phi}_f - \frac{Q v_{CaCO_3}}{V} \int_{\tau=0}^t (\Delta[Ca])(\tau) d\tau, \quad (9.1)$$

where $\bar{\phi}_f$ is the porosity measured at the end of the experiment, $[Ca]$ denotes the Calcium concentration, V is the total volume of the sample, v_{CaCO_3} is the calcite molar volume ($3.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) and $\Delta[Ca] = [Ca]_{outlet} - [Ca]_{inlet}$.

The results of Luquot and Gouze (2008)'s experiments show non-uniform dissolution features (wormhole-like structures) associated with transport-controlled mass transfers for experiment with $P_{CO_2} = 10 \text{ MPa}$ (experiment D1), while surface-reaction-controlled uniform dissolution is observed for $P_{CO_2} = 2.5 \text{ MPa}$ (experiment D3). Experiment with $P_{CO_2} = 6 \text{ MPa}$ (experiment D2) displays the transition from transport-controlled dissolution to surface-reaction-controlled dissolution. The authors (op. cit.) showed that these distinctly different dissolution regimes are characterized macroscopically by the initial value of the sample-scale Damköhler number that can be fully determined from the measurement of $\Delta[Ca]$ at the beginning of the experiment assuming that the homogeneous dissolution experiment (D3) allows determining the reference value $Da = 1$ with l the length of the sample.

These unanticipated results show that dissolution regime is forced by the initial conditions and persists over time, while the values of Pe and Da change with time due to changes in the sample-scale-averaged porosity $\bar{\phi}(t)$, permeability $k(t)$ and reactive surface area $S_r(t)$. Yet, porosity and reactive surface area are non-independent parameters. In order to close the problem and determine the functional form of the sample-scale-averaged porosity $\bar{\phi}(t)$, the authors (opt. cit) assumed a power law scaling between the reactive surface area and porosity $\bar{\sigma}_r(t) = B_\sigma \bar{\phi}(t)^{-w}$, where w is a non-null positive coefficient that is fitted from time-resolved experimental data. Acknowledging that $\bar{\sigma} = S_r / (1 - \bar{\phi})V$, where V is the volume of the sample, this relation can be rewritten as :

$$S_r(t) \propto \bar{\phi}(t)^{-w} (1 - \bar{\phi})V. \quad (9.2)$$

The experimental results are summarized in Fig. 9.2.2, where $\bar{\phi}(t)$ and $S_r(t)$ are reported. We observe (Fig. 9.2) that the rate of increase porosity is higher for the localized dissolution regime (D1) where wormholes-like features are observed, while the reactive surface area decreases weakly compared to the strong decrease of the reactive surface area calculated for the homogeneous dissolution regime (D3) that conversely displays a weak increase in porosity. Using equation eq. 9.2, Luquot and Gouze (2008) showed that these macroscopic observations are well explained by a single non-linear model $\bar{\phi}(t) = \bar{\phi}^{(0)}[1 + \bar{\vartheta}^{(0)}wt]^{1/w}$, where $\bar{\phi}^{(0)}$ is the initial porosity of the sample and $\bar{\vartheta}^{(0)}$ is the initial sample-scale averaged reaction velocity. Assuming that the value of $\bar{\phi}^{(0)}$ can be easily determined by independent measurements, the model has two degrees of freedom : w and $\bar{\vartheta}^{(0)}$. These values are fitted from the porosity measurement and allow reproducing the time-resolved data for both localized and homogeneous dissolution. Nevertheless, the remaining question is whether this model is just a practical way to fit $\bar{\phi}(t)$ curves or whether $\bar{\vartheta}^{(0)}$ and w are effective parameters that can be used in predictive models. To address this problem, it is important to verify the assumption that S_r scales with $\bar{\phi}$, and therefore to perform independent measurement of S_r (or $\bar{\sigma}_r$) and $\bar{\phi}$.

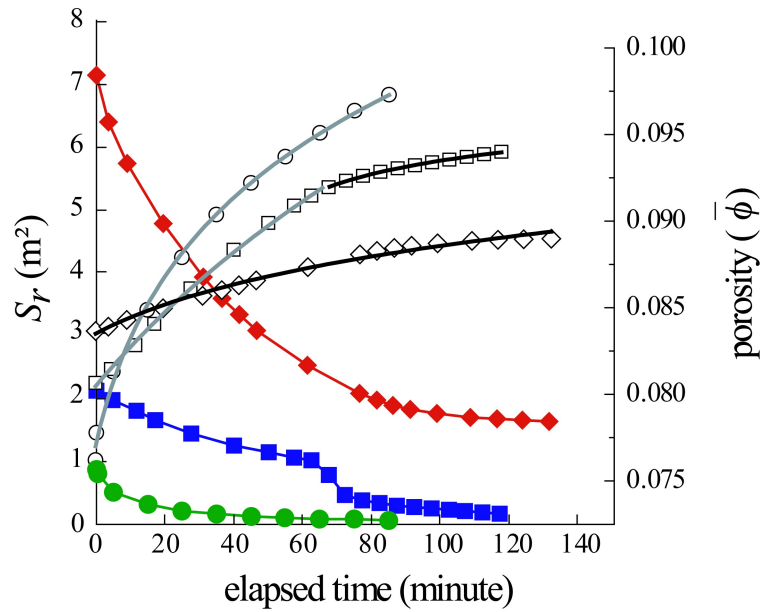


FIG. 9.2 – Evolution of the reactive surface S_r (plain symbols) and the sample-scale averaged porosity ϕ (empty symbols) during the percolation experiments (D1 - circles, D2 - squares and D3 - diamonds).

Conversely, Fig. 9.6a shows that the permeability increase with porosity is much higher for the intermediate regime (D2) than for the fully localized and the fully homogeneous dissolution regime. Comparable observations were reported by Cohen et al. (2008) using a 2D modelling approach for computing the optimal procedure for well acidification assuming a fully homogeneous initial porosity distribution. For instance, Cohen et al. (2008) observed that the dissolution regime, characterised by a dense network of thin unramified wormholes, allows minimizing the volume of acid

to be used for increasing the well performance. Still, the origin of this optimal permeability increase is difficult to settle using the sample-scale averaged porosity and permeability data only and requires independent measurements of the parameters controlling the permeability

9.3 XMT Data Analysis

XMT is a non-invasive visualization technique producing 3D maps of the X-ray attenuation of the material. For a given energy of the incident X-ray beam (here 40 keV), attenuation depends on the chemical composition of the rock, which is related closely to the atomic number of its components, and their mass fraction per volume (i.e. the density). In mono-crystalline rock, such as the sample studied here, XMT images provide simply the density distribution in the rock, or in other words, the 3D porosity maps. Using a specific inversion algorithm (Hammersley (2001)), the 1500 X-rays are processed to obtain a matrix of 2048^3 values, each representing the porosity of a cube (a voxel) of size $5.06 \mu\text{m}$. Then, raw data are transformed in a binary 3D image, where each voxel belong either to the rock matrix or to the pore space (void). For that, a segmentation technique based on region growing is applied (Gonzalez and Woods (1992) ; Noiriél (2005)). Following the segmentation procedure, the total porosity $\bar{\phi}_T$ of the sample is simply the ratio of the pore space to the total number of voxels. The next step consists in determining the percolation clusters, or sample-spanning clusters, which are the networks of pores connected to the boundaries of the sample, and the unconnected pores, using a cluster-labeling algorithm (Stauffer et al. (1994)). For our samples, there is only one single percolation cluster defining the connected porosity $\bar{\phi}$. Furthermore, the fraction of unconnected porosity (for pores larger than $5 \mu\text{m}$) appears to be negligible ($\bar{\phi} \approx \bar{\phi}_T$).

Both tortuosity and fluid-rock interface area can be deduced from numerical simulations of time-dependent effective diffusion coefficient $D(t)$ in the porosity of the rock. These parameters can be measured for the entire rock sample or for any sub-volume of characteristic size larger than some tens of pores. Segmented XMT images are used to perform these simulations. For a large ensemble of P particles, initially evenly distributed in the pore space (the void-labelled voxels), the diffusion coefficient $D(t) \equiv \sigma^2/6t$ is computed from the recording of the mean square displacement $\sigma^2(t) = P^{-1} \sum_{i=1}^P (\mathbf{x}_i(t) - \mathbf{x}_i^{(0)})^2$ of the diffusing particles (Einstein (1956)), where $\mathbf{x}_i^{(0)}$ denotes the initial ($t = 0$) position of the i^{th} particle. The diffusion coefficient characterizes the ability of these particles undergoing random Brownian motion to disperse in the connected pore domain confined by the solid phase. In such confined geometry, $D(t)$ probes the structure that restricts the motion of the particles (Sen (2004)). At long time (i.e. $t \rightarrow \infty$) $D(t)$ reaches an asymptotic value $D(t \rightarrow \infty) \equiv d_0/\tau$, where d_0 is the diffusion coefficient in an unbounded domain. Conversely, the short-time diffusion coefficient depends only on the pore surface to pore volume ratio $S_{XMT}/(\phi V)$: $D(t \rightarrow \epsilon) = d_0(1 - (4\sqrt{d_0 t} S_{XMT})/(9\phi\sqrt{\pi}V))$.

The diffusion computations are performed as follows. After been randomly positioned ($\mathbf{x}_i^{(0)}$) at $t = 0$ in the porous space, random walk is performed for each particle i . For any particle the position increment is $\mathbf{x}_i^{(t+\delta t)} = \mathbf{x}_i^{(t)} + \xi_i$, where $\Delta t \ll \lambda^2/6d_0$ is

the time step, λ is the characteristic size of the pores and ξ_i is a zero mean random Gaussian vector increment defined by its variance $\langle \xi_i^2 \rangle = 6d_0\Delta t$. At each jump try, there are two possible movements : (i) the particle hits a solid-pore interface ; in this case the jump is not performed and a new random position is selected, and (ii) the move is successful and a new particle position is recorded. Note that S_{XMT} can be also measured by simply summing the pixel area at the pore-solid interface. Results show that the difference between the values of S_{XMT} evaluated from diffusion simulation and those measured by summing the pore-solid interface area is less than one percent. Examples of computed curves $D(t)$ are given in Fig. 9.3.

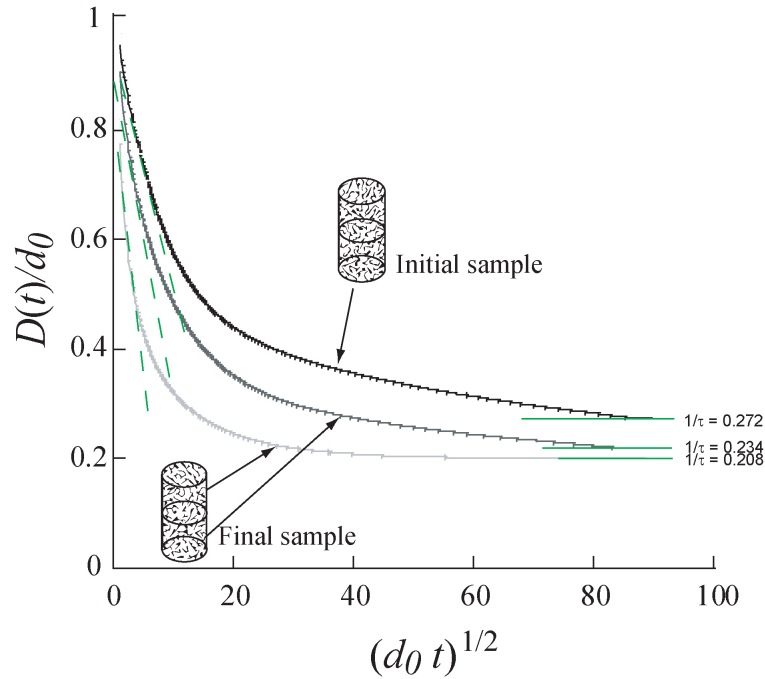


FIG. 9.3 – Measuring tortuosity and S/V using diffusion probes computation.

9.4 Dissolution features and surface area of reaction

The XMT data are used to describe the dissolution patterns and compare fluid-rock interface area measured by XMT with the surface area of reaction inferred from fluid composition (Fig. 9.2). The water-rock interface area deduced from the XMT data does not measure the surface area of reaction directly. However, the difference between the water-rock interface areas obtained from XMT acquisitions before and after dissolution, $\Delta S_{XMT} = S_{XMT}^{(f)} - S_{XMT}^{(0)}$, is proportional to the difference in the reactive surface area $\Delta S_r = S_r^{(f)} - S_r^{(0)}$ because changes in the fluid-rock interface area can be due to dissolution processes only. The coefficient of proportionality is controlled by the resolution of the XMT data acquisition. Specifically, the oolithe grains roughness as well as grains smaller than the XMT resolution ($5.06 \mu\text{m}$) cannot be measured

and the water-rock interface area is a priori underestimated. Scanning electron microscope (SEM) measurements shows that oolites surface roughness decreases from the beginning to the end of the experiment for experiment D3, emphasizing that a different coefficient of correction should be applied for the XMT images taken before and after the dissolution experiment. The coefficient of correction for the rock at the beginning of the experiment and after dissolution can be simply evaluated from comparing $S_r^{(0)}$ and $S_{XMT}^{(0)}$, and $S_r^{(f)}$ and $S_{XMT}^{(f)}$, respectively, for experiment D3 for which dissolution is assumed homogeneously distributed within the sample. We obtain $\alpha^{(0)} = S_r^{(0)}/S_{XMT}^{(0)} = 1.22$ and $\alpha^{(f)} = S_r^{(f)}/S_{XMT}^{(f)} = 1.05$. For experiment D1 and D2, the initial and final surface areas calculated by XMT technique do not represent the true water-rock interface area because part of the sample have not been dissolved due to dissolution localization processes. It follows that the fraction undergoing dissolution at the beginning and the end of the experiment are $\psi^{(0)} = S_r^{(0)}/\alpha^{(0)}S_{XMT}^{(0)}$ and $\psi^{(f)} = S_r^{(f)}/\alpha^{(f)}S_{XMT}^{(f)}$, respectively. By definition, $\psi^{(0)} = \psi^{(f)} = 100\%$ for experiment D3 (homogeneous dissolution). For experiment D2 displaying ramified dissolution patterns diffusely distributed across and along the sample $\psi^{(0)} = 61\%$ and $\psi^{(f)} = 13\%$. For experiment D1, where we observe the formation of few conical penetrative wormholes associated with a large increase of porosity localized in the vicinity of the inlet, $\psi^{(0)} = 12\%$ and $\psi^{(f)} = 1\%$. These values are similar to those deduced from the observations discussed in Luquot and Gouze (2008). For each of the experiments the reactive surface is : $\Delta S_r \approx S_{XMT}^{(f)}\alpha^{(f)}\psi^{(f)} - S_{XMT}^{(0)}\alpha^{(0)}\psi^{(0)}$. For experiment D3, D2 and D1, the sample-averaged values are $\Delta S_r = -5.4 \text{ m}^2$, -1.9 m^2 and -0.9 m^2 , respectively. The profiles along the sample of ΔS_r for experiments D1-D3 are given in Fig. 9.4.

FIG. 9.4 – XMT-computed specific surface change ($\Delta\sigma_{XMT} = \Delta S_{XMT}/(1 - \bar{\phi})V$) along the sample for experiment D1, D2 and D3. The CO_2 -enriched brine is injected at $z = 0$.

9.5 Porosity versus permeability relationship

To predict the CO_2 mass transfers and their implications for long-term storage of CO_2 , numerical models introduce empirical relations between permeability and porosity. Porosity is obtained using equation 9.1 where $\bar{\phi}_f$ is the value of the porosity measured by XMT after dissolution. This value is assumed to be the best evaluation of the true porosity because most of the structures smaller than few microns are dissolved (see section 9.4). The curves $\bar{\phi}$ versus k are presented in Fig. 9.6a. The $k - \phi$ function can be modeled by a power law equation with a single exponent coefficient that is fully determined by the reactivity of the fluid initially percolating the sample :

$$k(t) = k_0(\phi(t) - \phi_c)^n, \quad (9.3)$$

where ϕ_c is the value of the porosity below which the pore network is unconnected at the scale of the sample (percolation threshold) and therefore $k = 0$. Luquot and

Gouze (2008) observed that experiment D2 displays the larger value of the power law coefficient, which is the most favorable situation, i.e. higher value of $\partial k / \partial \phi$. To interpret these results we now focus on the relation between the permeability, the porosity, the pore diameter (d) and the tortuosity, with the help of XMT images.

Permeability measures the energy loss of the viscous fluid along the connected pore cluster in the sample. In first approximation, permeability is controlled by the effective hydraulic diameter θ of the throats in the sample and the average length λ of flow paths within the connected pore cluster (de Marsily (1981)). Defining the tortuosity $\tau = \lambda / L$ (i.e. $\tau \geq 1$), its value is often related to porosity by the empirical relationship $\tau = B_\tau (\phi - \phi_c)^{-\beta}$, where B_τ is a dimensionless geometrical parameters. The origin of this relation based initially from the Archie's law (Archie (1942)) is discussed in Dullien (1992) and Ben Clennell (1997), for example. Consequently, the permeability versus porosity law (equation 9.3) is :

$$k(t) = k_0 (\phi(t) - \phi_c)^\alpha \left(\frac{B_\tau}{\tau} \right), \quad (9.4)$$

where $\alpha = n - \beta$ and the constant $k_0 = k^{(0)} / (\phi^{(0)} - \phi_c)^n$ can be easily determined from **Fig. 6a** with $\phi_c = 5.9\%$ evaluated experimentally by Luquot and Gouze (2008). For heterogeneous porous media the effective hydraulic diameter is a complex function of the porosity and pore space structure. Yet, assuming that permeability depends only on θ and τ , equation (eq. 9.4) tells us that $\theta(t)$ scales with $\phi^\alpha(t)$, i.e. $\theta = B_\theta (\phi - \phi_c)^\alpha$, where B_θ is the scaling constant. Consequently the values of α and β are weighting coefficients denoting the differential importance of the effective hydraulic diameter and the tortuosity for controlling the $k(\phi)$ relationship :

$$\log \left(\frac{k}{k_0} \right) = \log \left(B \frac{\theta}{\tau} \right) = \alpha \log(\phi - \phi_c) + \log(\phi - \phi_c) \quad (9.5)$$

with $B = B_\tau / B_\theta$ a geometrical coefficient (independent of time) that characterizes the rock type. In the following, we will investigate which of these parameters controls the $k(\phi)$ relationship for homogeneous (experiment D3) and heterogeneous dissolution (experiment D1).

The tortuosity τ before and after dissolution is obtained by computing the diffusion of randomly distributed particles in the rock pores following the method describe in section 9.3, where the connected pore cluster is obtained from the segmented XMT at $t^{(0)}$ and $t^{(f)}$ (Gouze et al. (2008)). The initial value of the tortuosity measured for sub-volumes of the sample is homogeneous along the sample. Unsurprisingly, for this highly heterogeneous low-porosity medium the sample-averaged value is high ; $\bar{\tau}^{(0)} \approx 4.8, 4.6$ and 4.9 for D1, D2 and D3 respectively (Fig. 9.5). After the percolation experiments, tortuosity decreases for each experiment. This decrease is more important for the experiment D1 than for D2 and D3 respectively, moreover the tortuosity change is not homogeneous along the sample but more important at the inlet for experiment D1 and, to a lesser extent, for experiment D2 (Fig. ??). For experiment D1, the tortuosity decreases to a mean value of 3.9 and 4.4 for $z < 2.5$ mm (i.e. in the vicinity of the inlet) and for $z > 2.5$ mm, respectively, due to the wormhole-like dissolution (Fig. 9.5).

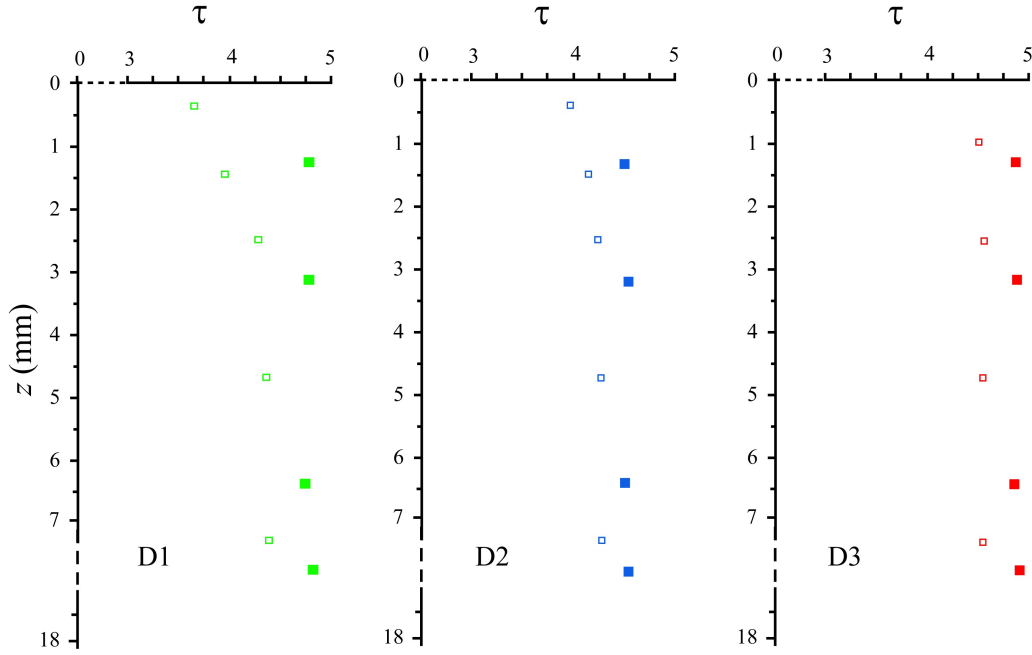


FIG. 9.5 – XMT-computed tortuosity along the sample. Plain and empty symbols denote the values of the tortuosity measured before and after the dissolution experiments, respectively.

The exponent β is now calculated for $t = t^{(f)}$ by solving $\tau = B_\tau(\phi - \phi_c)^{-\beta}$ with the condition $\tau = 1$ for $\phi = 1$: $\beta = \log(\tau^{(f)}) / [\log(1 - \phi_c) - \log(\phi^{(f)} - \phi_c)]$. Calculation shows that β is higher for the experiment D1 than for D2 and D3, or in others words that the tortuosity change associated with porosity change is higher for D1 than for D2 and D3. Yet, the asymptotic $k(\phi)$ relationship (i.e. the n coefficient) is controlled by both the pore diameter changes (which rate $\partial\theta/\partial\phi$ is controlled by α ; $\partial\theta/\partial\phi = \alpha\phi^{\alpha-1}$) and the reorganisation of the flow paths that is modelled by the tortuosity change rate $-\partial\tau/\partial\phi$ controlled by β ($\partial\tau/\partial\phi = -\beta\phi^{-\beta-1}$), with $n = \alpha + \beta$. The results displayed in Fig. 9.6b show that for experiment D1, where singular wormhole dissolution is observed during all the experiment, the changes in permeability are due to both changes in pore diameter and tortuosity, while for experiment D3, where dissolution is homogeneous, the increase of permeability is only due to the decrease of the tortuosity of the porous media. However, for experiment D2, $\alpha > \beta$, and thus we conclude that the change in the effective hydraulic radius during the dissolution is the dominant process for D2. For this experiment, the $k(\phi)$ relationship is controlled by the radial dissolution of the wormhole-like porosity clusters that occupy only a portion of the sample and resulting in high permeability channels, which are induced by minor changes in porosity.

9.6 Conclusion

Luquot and Gouze (2008) have demonstrated that macroscopic observation of $\partial k/\partial t$ and $\partial\phi/\partial t$ is satisfactory for determining the average dissolution regime and de-

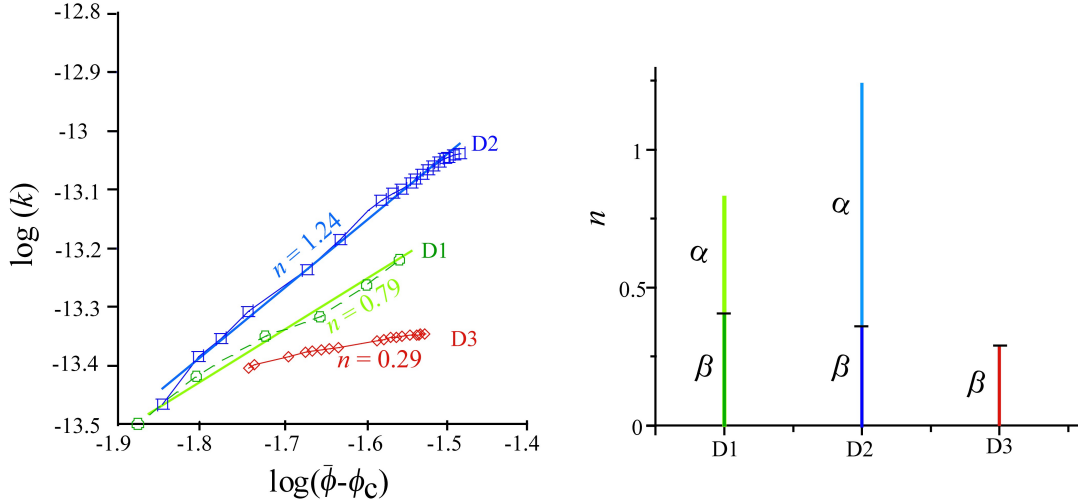


FIG. 9.6 – a) On the left : Sample-scale averaged porosity versus permeability relationship For each experiment D1, D2 and D3. b) On the right : Corresponding values of α and β with $n = \alpha + \beta$.

fine the functional $k(\phi)$ relationship from homogeneous dissolution to localized dissolution regimes. However, complementary structural parameters deduced from processing XMT data are essential to determine the reaction surface area and consequently validate the assumption concerning the sample-scale average rate $\partial \bar{\sigma}_r(t) / \partial \bar{\phi}(t) = -w\phi^{-w-1}$, where w characterizes the dissolution regime and can be related to the Damkholer number as suggested by Luquot and Gouze (2008). The values of w can be determined by fitting the experimental data. Because of the large variations of the reactive surface area occurring during CO_2 -enhanced dissolution (Fig. 9.2), the use of these relations in simulation tools is certainly an important improvement for modelling accurately mass transfers in the vicinity of the CO_2 injection well, while so far modellers used to assume constant value for reactive surface area.

Furthermore, the analysis of XMT data gives physical meaning to the constitutive relationships that relate porosity to permeability. Specifically, XMT data allowed us to determine the relative importance of tortuosity and pore enlargement alteration that rules the $k - \phi$ law for the different regime of dissolution. Results show that the intermediate dissolution regime (moderate positive value of Da) where multiple thin unramified wormholes develop, gives the higher value of n (i.e. the optimal regime to increase permeability with small changes in porosity) due to a large increase in the mean effective hydraulic diameter in the sample. Conversely for homogeneous dissolution, results show that the increase of permeability is only due to the spatially homogeneous decrease of the tortuosity. The increase of the effective hydraulic diameter in the sample observed for heterogeneous dissolution regimes (D1 and D2) is certainly at the origin of the memory effect emphasized by the $\log(k) - \log(\phi)$ linearity of the curves that denotes a single dissolution regime whereas the Da number for each of these experiments decreases with time. This memory effect emphasizes the difference between the occurrence and the sustainability of the specific dissolution regimes, yet further experimental and theoretical investigations are required for inte-

grating these processes in reservoirs models. As a further remark, it is worth noticing that the approach presented in this paper, not only explains the origin of the distinctly different values of the exponent of the heuristic law $k(t) = k_0(\phi(t) - \phi_c)^n$ depending on the dissolution regime, but gives the foundations for relating this expression to those developed by several authors on the basis of the pioneering works of Kozeny (1927) and Carman (1937), who derived the functional equation $k = \phi/2\sigma^2\tau$ assuming that the porous structures behave as a bundles of cylindrical smoothly tortuous capillaries such as clean high porosity sandstones. Defining $\alpha = iw + j$ and introducing equation (9.2) in equation (9.4) gives $k = (k'_0\phi^j)/(\tau\sigma^i)$, where $k'_0 = k_0B_\sigma^iB_\tau$ is a rock-dependant scaling coefficient. For instance, a similar relation, called the PARIS-equation, $k = (k''_0\phi)/(\tau\sigma^m)$, was derived by Pape et al. (1982). In this model, which appears to be useful to model sandstones (Pape et al. (2000)), the value of m ($2 < m < 3$) is controlled by the fractal dimension of the fluid-rock interface. This model is characterised by a strong control of the specific surface changes on the permeability changes. Conversely, for low porosity carbonate it is not surprising that the porosity variation plays a more important role ($j > 1$) in ruling the $k(\phi)$ law.

The next step for enhancing the capacity of laboratory experiment to produce directly usable parameters for reservoir scale modelling is to perform long term dissolution experiments with recurrent XMT data acquisitions during the experiment in order to determine the time-resolved changes and explore the memory effect described by Luquot and Gouze (2008). Precisely, the main question posed by associating the results of Luquot and Gouze (2008) and the microscale analysis presented here concerns the sustainability of the memory effect that controls the distinctly different $k(\phi)$ relationship. The results presented in this paper indicate that this memory effect is certainly linked to the macroscopic structural rearrangement of the connected permeable paths and to the properties (e.g. tortuosity and pore throat diameters) of these paths, independently of the changes in reactive surface area while the memory effect hold.

As a general conclusion we emphasize that the experimental approach presented here, combining macro- and micro-scale determinations of the hydro-chemical parameters, currently represents a good way to give physical meaning to the constitutive relationships that relate porosity to permeability and quantify the effective reaction rate for highly reactive systems, for which extrapolation from homogeneous dissolution theories is impractical. The experimental effort is important, but it is certainly critical to improve significantly our understanding of CO₂ migration in reservoirs and produce reliable model for risk assessment.

Acknowledgments

This work was funded by TOTAL S.A. and ADEME. The authors wish to thank Paul Tafforeau for his skilful assistance at the European Synchrotron Radiation Facility- (Grenoble, France) on the ID19 beamline.

Chapitre 10

Étude des roches de couverture

Résumé

L'évolution du système "réservoir" ne contrôle pas seul l'intégrité du stockage du CO₂. En effet, l'étanchéité de la couverture argileuse, considérée comme imperméable ($k < 10^{-15} \text{ m}^2$), est également déterminante. Or, la forte dissolution localisée au niveau du puits d'injection, observée dans les expériences de Luquot and Gouze (2008), peut dans un premier temps favoriser l'injection du CO₂ mais peut induire par la suite, une forte fragilité mécanique dans cette région (par exemple : fracturation de la couverture argileuse). Par ailleurs, des fractures peuvent être générées par une activité tectonique locale à plus long terme. Il est donc nécessaire d'étudier l'évolution de la perméabilité des fractures lors de la fuite potentielle de CO₂ dissous ou gazeux (échappement de bulles de CO₂) dans les niveaux plus superficiels. Dans cet objectif, des expériences de percolation au travers d'argilites fracturées ont été réalisées.

Le dispositif expérimental (Diafrac, utilisé par Noiriel et al. (2004)) permet de réaliser des expériences à température ambiante (25 °C) et à une pression totale de 0.12 MPa. Il a été utilisé pour simuler l'alternance du passage d'une eau de réservoir chargée à 0.12 MPa de CO₂, et d'une bulle de CO₂ (gaz humide) au travers d'une fracture synthétique dans des argilites. Au préalable, les échantillons, provenant du site de Tournemire, sont saturés par une eau à l'équilibre avec l'argilite. La composition minéralogique des échantillons est : 45% d'argiles, 27% de carbonates, 25% de quartz et 3% de pyrite. La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour caractériser la chimie et la microstructure des fractures avant et après expérience.

Ces expériences ont permis de démontrer que l'ouverture hydraulique des fractures dans les argilites n'est pas affectée par la percolation de l'eau de réservoir enrichie en CO_2 ($\text{pH} = 5.1$). Seuls les carbonates et le quartz sont dissous de manière homogène au niveau de la fracture. Aucun phénomène de gonflement des argiles, accessibles en surface, n'est observé. La forte teneur en sels du fluide percolant prévient des phénomènes d'osmose dans ces échantillons saturés par une eau à l'équilibre. La dominance de la kaolinite et la faible proportion de smectite limite également le gonflement propre des argiles.

Nous n'observons donc pas d'autocolmatage de la fissure dans le cas d'une fuite de ce type. Néanmoins, une altération mécanique de la fracture a été observée suite à la circulation du CO_2 gaz. Le processus qui engendre ce phénomène est résumé de la manière suivante :

1. dissolution de la calcite et des silicates,
2. altération chimique par le CO_2 gaz des liaisons interfoliaires,
3. décohésion des particules d'argile,
4. transport de ces particules par le fluide aqueux,
5. dissolution de la calcite et des silicates ...

Cette succession de phénomènes témoigne donc d'une ouverture progressive de la fracture qui semble dépendre du temps de percolation de l'eau de réservoir entre chaque circulation de CO_2 gaz.

Changes in seal capacity of fractured claystone caprocks induced by dissolved and gaseous CO₂ seepage

M. Andreani,¹ P. Gouze,¹ L. Luquot,¹ and P. Jouanna¹

Received 25 April 2008; revised 11 June 2008; accepted 17 June 2008; published 31 July 2008.

[1] Claystone caprocks are often the ultimate seal for CO₂ underground storage when residual CO₂ gas reaches the reservoir top due to buoyancy. Permeability changes of a fractured claystone due to seepage of CO₂-enriched brine and water vapor-saturated CO₂ gas are investigated. Results show that brine flow induces a large porosity increase (up to 50%) in the vicinity of the fracture due to dissolution of calcite and quartz, while permeability remains unchanged. Conversely, cyclic flows of CO₂-brine and CO₂-gas increase the fracture aperture abruptly after each gas flow period, producing a progressive decrease of the caprock seal capacity. Aperture increase is controlled by decohesion of the clay framework within a micrometer-scale-thick layer induced by CO₂-gas acidification. Results show that hydraulic aperture increases linearly with duration of the preceding CO₂-brine flow period, emphasizing the kinetic control of the quartz grains dissolution during the brine flow periods. **Citation:** Andreani, M., P. Gouze, L. Luquot, and P. Jouanna (2008), Changes in seal capacity of fractured claystone caprocks induced by dissolved and gaseous CO₂ seepage, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L14404, doi:10.1029/2008GL034467.

1. Introduction

[2] Geological CO₂ sequestration in sedimentary reservoirs is a main option for reducing atmospheric overload. After injection as a supercritical fluid, massive sequestration of CO₂ in solution requires extensive renewal of the water in contact with the supercritical CO₂ which will usually remain in the reservoir during thousands of years after injection. Supercritical CO₂ will migrate upward by density-driven motion towards regions with lower temperature and pressure, and eventually transform to gas [Pruess and Garcia, 2002]. The critical issue is the sealing integrity of the reservoir caprock. Caprocks are often claystone layers with a low-permeability matrix, where CO₂ seepage may occur according to three main physical mechanisms: diffusion, capillary breakthrough and pressure-driven flow through localized hydraulic discontinuities. Diffusion and capillary-driven flow are slow processes compared to pressure-driven flow in fractures [Hildenbrand and Krooss, 2003]. Pressure recovery during CO₂ injection and tectonic events may reactivate pre-existing weaknesses inherited from reservoir production periods and create new fractures in the caprock. Then, the differential pressure between the reservoir and the caprock-overlying aquifers will promote upward flows of either CO₂-enriched water, sub- or super-critical CO₂, or a diphasic mixture of water and CO₂, depending on the

hydrodynamics of the reservoir and on the gas-to-water ratio. Then, rock alteration is expected due to the thermodynamic non-equilibrium between reservoir fluids and caprock minerals, mainly clay, carbonate and silica.

[3] So far, claystone reactivity was studied experimentally in alkaline conditions in view of radioactive waste disposal, while investigation of claystone alteration by CO₂-rich fluids was mainly limited to numerical modeling [e.g., Gherardi *et al.*, 2007]. However, numerical models are very sensitive to uncertainties of reaction-controlling parameters in clay-rich rocks. In particular, kinetic rate constants, reactive surface-areas and permeability of fracture networks are poorly known. Moreover claystones generally do not form continuous mineral clusters, where mass transfers are difficult to simulate. Finally, clay swelling or shrinkage due to ion exchange may induce mechanical alteration that, in turn, modifies the caprock properties.

[4] In this letter, the issue of whether such phenomena increase or decrease impact of pre-existing hydraulic discontinuities on caprock sealing properties is addressed. For that purpose, flow cycles of CO₂-enriched reservoir water (brine) and water vapor-saturated CO₂ gas through a fractured claystone sample are reproduced at laboratory scale.

2. Experimental Method

2.1. Rock Material and Sample Preparation

[5] The indurated argillaceous material used in this study comes from the Upper Toarcian formation of Tournemire (France) whose composition is close to the Paris Basin caprocks where French CO₂ pilot injection is scheduled. A cylinder of diameter $D = 9$ mm and length $L = 15$ mm was sampled from a borehole core. The mineralogical composition of the material¹, provided by Sibai *et al.* [1993] and confirmed by X-ray diffraction and SEM investigations, is in volume percent: 25% calcite, 2% siderite, 25% quartz, 45% clay minerals and 3% pyrite, with an overall density of 2.6. The clay fraction composition is: 24% kaolinite, 10% micas (muscovite), 10% interstratified illite/smectite and 1% chlorite. The total Hg-accessible porosity is $\phi = 7.1\%$ and the pore diameters are less than 20 nm. The specific surface-area, $S_s = 21.6 \times 10^3 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$, was measured by nitrogen gas absorption at 77 K. SEM imaging of rock microstructure shows that quartz and calcite grains of some 10 μm are disseminated in the clayey matrix¹. Carbonates are also present locally as pervasive cements around clay clusters. Semi-quantitative analyses using EDS-SEM show that the clay fraction contains principally K and Fe, and, to a lesser extent, Mg and Na (Table 1). The Ca content is very low (≤ 1 wt %). A planar fracture is obtained by sawing the

¹Géosciences Montpellier, CNRS, Montpellier, France.

Table 1. Water and Claystone Compositions^a

	Ca	Mg	K	Na	Fe	Al	Si	pH	Ionic Strength
Claystone-equilibrated water (mol/kg)	6.05×10^{-4}	6.80×10^{-5}	6.87×10^{-5}	1.38×10^{-4}	1.29×10^{-6}	2.93×10^{-6}	7.38×10^{-5}	7.7	9.3×10^{-5}
Reservoir water (brine) (mol/kg)	1.57×10^{-2}	8.95×10^{-3}	5.10×10^{-3}	1.03	3.05×10^{-7}	4.08×10^{-7}	1.21×10^{-6}	6.8	1.08
Res. water + PCO ₂ = 0.12 MPa (mol/kg)	1.57×10^{-2}	8.95×10^{-3}	5.10×10^{-3}	1.03	3.05×10^{-7}	4.08×10^{-7}	1.21×10^{-6}	5.1	1.08
	Ca	Mg	K	Na	Fe	Al	Si	Ti	S
Initial fracture surface (wt%)	11.04	2.39	6.27	0.55	6.88	22.58	47.44	1.22	1.49
Final fracture surface (wt%)	1.30	2.51	7.12	0.93	7.69	23.74	53.02	1.31	1.34
Clay-dominated zone (wt%)	1.08	2.78	7.80	2.27	5.95	28.67	50.01	0.93	0.24
									0.27

^aEDS-SEM data for fracture surfaces and clay-dominated zone are averaged over three $250^2 \mu\text{m}^2$ and three $5^2 \mu\text{m}^2$ areas, respectively.

cylinder in two halves that are subsequently tied together by their edges with fiberglass-loaded epoxy resin (Figure 1). The inlet and outlet areas of the samples, except for the fracture void, are covered by a glued plastic sheet to avoid chemical reaction outside the fracture.

2.2. Experimental Protocol

[6] Tests are performed at 25°C in a flow-through reactor¹. The sample is placed in a silicon jacket and positioned in a confinement cell where pressure is maintained equal to the inlet fluid pressure. Water flow rate is controlled by a motorized dual-piston pump. The inlet fluid is enriched in CO₂ up to a partial pressure $P_{\text{CO}_2} = 0.12$ MPa by CO₂ gas bubbling in a pressurized stirred vessel where pH is continuously recorded. The outlet pressure is maintained slightly higher than 0.12 MPa using a back-pressure controller to prevent CO₂ gassing in the circuit. Effluent pH is recorded continuously upstream of the pressure controller. Cation concentrations in the effluent are measured recurrently using ICP-AES (with a cumulated uncertainty <10%) after acidification with HNO₃.

[7] Owing to the very low matrix permeability of the rock ($\sim 10^{-21} \text{ m}^2$ [Boisson *et al.*, 2001]), the measured permeability is that of the fracture. For laminar flow in a planar fracture, the fracture hydraulic aperture, a_H , is calculated from the recorded pressure drop across the sample¹, ΔP , using the cubic law approximation $a_H = (12Q \cdot \mu \cdot L / w \cdot \Delta P)^{1/3}$ with Q the flow rate and μ the fluid dynamic viscosity. By analogy with Darcy's law, the permeability is $k = a_H^2 / 12$.

2.2.1. Sample Saturation

[8] First, a claystone-equilibrated water is prepared by mixing powdered claystone with distilled water for two months. Repeated analysis of the fluid shows that thermodynamic equilibrium is achieved after five weeks. Second, this water (previously filtered at 0.2 μm) is injected in the sample until saturation (i.e. $P_{H_2O} = 0.12$ MPa). Saturation is determined when a_H decreases to a constant value after 12 days ($a_H = 48.5 \mu\text{m}$, $k = 1.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2$). For details, see auxiliary materials.¹

2.2.2. Cyclic Percolation

[9] Typical carbonate-reservoir brine is made using distilled water and laboratory-grade salts (Table 1). This brine is subsequently saturated with CO₂ at a partial pressure $P_{\text{CO}_2} = 0.12$ MPa and injected in the sample at a constant flow rate $Q = 6.94 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (0.6 L.day⁻¹). This value is determined in order to measure ΔP accurately, while corresponding to very smooth laminar flow (Reynolds number ≈ 1.5) for avoiding mechanical alteration processes. Water-saturated CO₂ gas injection is performed at the same flow rate. Hereafter, CO₂-enriched brine and water-saturated CO₂ are called CO₂-brine and CO₂-gas, respectively. Each cycle includes a period of CO₂-brine flow followed by a period of CO₂-gas flow. Two experiments using similar samples are performed to check reproducibility. Experiments 1 and 2, including four and two CO₂-brine/CO₂-gas cycles respectively, display similar results summarized in Figure 2.

3. Results

[10] Results are reported in terms of hydraulic aperture and outlet fluid composition changes, for the 4-cycles

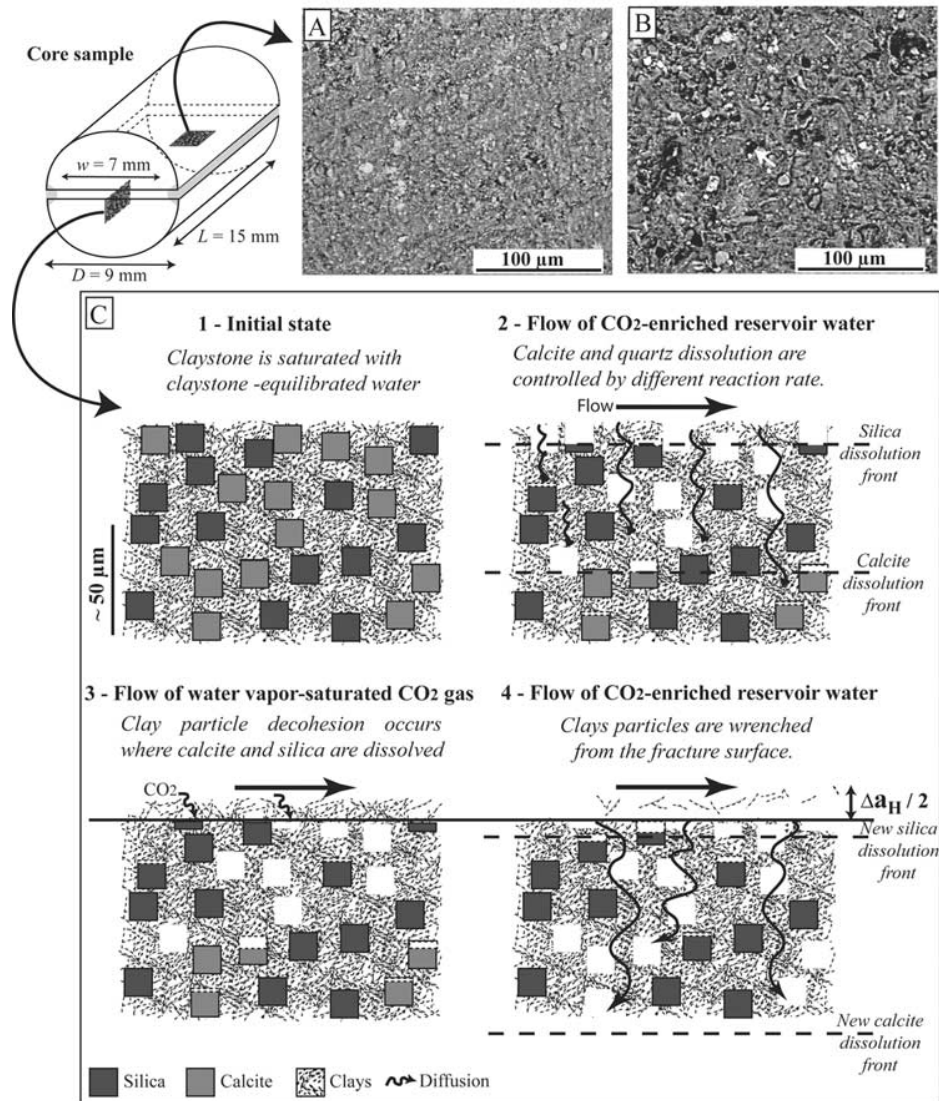


Figure 1. EDS-SEM images (a) of the initial fracture surface and (b) at the end of experiment 1. (c) Schematic representation of the mechanisms proposed for explaining fracture evolution during cyclic CO₂-brine and CO₂-gas flows.

experiment 1 that lasted 33 days (Figure 3). Notations F_i and G_i designate CO₂-brine and CO₂-gas flow periods of cycle number i .

[11] After each period of gas flow, a_H increases by a variable amount ranging from 5.8 μm (after G_1) to 1 μm (after G_2 and G_3), while a_H remains constant during CO₂-brine flow period (F_1 to F_5). The cumulated increase in fracture aperture is 11.6 μm , which corresponds to an increase of 24%. Final permeability is $3 \times 10^{-10} \text{ m}^2$. For the two experiments, the increase of a_H at the beginning of each CO₂-brine flow period scales linearly with the duration of the preceding CO₂-brine flow period $\Delta t^{(F_{i-1})}$ (circles in Figure 2), but is independent of the duration of the preceding CO₂-gas-flow period $\Delta t^{(G_{i-1})}$ (triangles in Figure 2).

[12] After the first CO₂-brine injection (F_1 , $t = 280$ hours), K concentration increases progressively up to the reservoir K composition and then remains relatively stable until the end of the experiment, except for short peaks at the beginning of

each CO₂-brine flow period (Figure 3). By contrast, Ca concentration of the outlet fluid rises above the Ca inlet fluid composition and finally tends asymptotically to the inlet fluid composition, indicating that Ca is continuously released from the sample. Chemical data (Table 1) indicate that Ca is mainly localized in calcite grains (average size 10 μm). Consequently, the release of Ca corresponds to calcite dissolution, which is in agreement with the change of the outlet fluid pH. Calcite dissolution is also corroborated by comparing the surface microstructures and Ca concentration map of the fracture surface before and after the whole experiment (Figures 1a and 1b, Table 1). The total volume of calcite dissolved during the experiment is 0.038 cm^3 according to the outlet fluid, whereas the fractured sample initially contained 0.246 cm^3 of calcite according to the mean mineralogical composition of the claystone. Consequently, 15.5% of the initial calcite is dissolved during the experiment with half of this fraction during period F_1 .

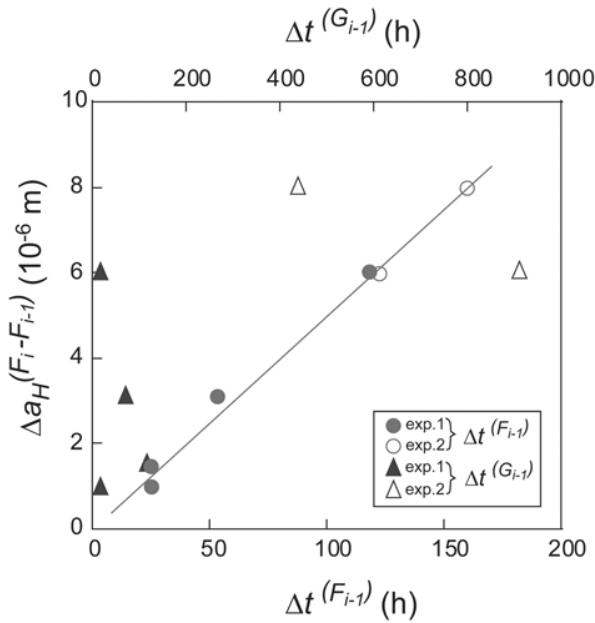


Figure 2. Hydraulic aperture increase $\Delta a_H^{(F_i-F_{i-1})}$ between two successive CO₂-brine flow periods F_{i-1} and F_i versus $\Delta t^{(F_{i-1})}$, the previous CO₂-brine duration (lower x-axis) and versus $\Delta t^{(G_{i-1})}$ the previous CO₂-gas duration (upper x-axis). Data are reported for experiments 1 (solid symbol) and 2 (open symbol).

Assuming a homogeneous distribution of calcite grains in the sample, calcite dissolution affects a 0.672 mm-thick zone on each side of the fracture where porosity ϕ increases from 0.07 to 0.32.

[13] Outlet Si concentration measured during the three first cycles indicates that Si is also steadily released during the CO₂-brine flow periods. Correlation between Si, K, and Ca peaks is observed when shifting from CO₂-gas to CO₂-brine flow. This indicates release of dissolved clay and/or clay particles, effluents being not filtered. The remaining release of Si, uncorrelated with K concentration during the CO₂-brine flow periods, is attributed to the dissolution of quartz grains (average size 15 μ m). Integration of Si outlet concentration shows that approximately 4.4×10^{-4} cm³ of quartz are dissolved, corresponding to the partial dissolution (~ 8 μ m-thick layer) of the quartz grains at the fracture walls.

[14] The different dissolution of calcite and quartz, despite their similar proportion in the rock, is controlled by different kinetic constants [Brady and Walther, 1990; Alkattan et al., 1998] and possible differences in reactive surface-areas of the two minerals.

4. Discussion

4.1. Matrix Porosity Changes

[15] Because quartz grains in contact with the fracture void are only partially dissolved, the reactive surfaces remain accessible to the CO₂-brine flow in the fracture. Conversely, the penetration of the calcite dissolution front in the claystone is larger than the calcite grain size. The mean position of the calcite dissolution front allows investigating whether calcite dissolution is controlled by dissolution

kinetics or by the diffusion of the reactants in the clay matrix. Assuming diffusion in a semi-infinite medium, front penetration is $r = 2\sqrt{d_e t}$, where t is the elapsed time and $d_e = \phi^n d_m$ the effective diffusion coefficient with d_m the molecular diffusion coefficient and n the correction factor ($n > 1$) accounting for tortuosity and constrictivity of the diffusion paths in the matrix. Bromine diffusion experiments in the Tournemire claystone show that the effective diffusion coefficient $[d_e]_{Br} \approx 5.0 \times 10^{-12}$ m².s⁻¹ [Savoye et al., 2006] yields a value of $n = 2 \pm 0.2$, with the molecular diffusion of Br in water $[d_m]_{Br} = 20.8 \times 10^{-10}$ m².s⁻¹. Consequently, with $[d_m]_{Ca} = 6 \times 10^{-10}$ m².s⁻¹, the position of the calcite dissolution front, perpendicular to the fracture, should be 2.9 ± 0.5 mm assuming diffusion only during the 4 CO₂-brine flow periods. This penetration is larger than the penetration distance evaluated by considering only the volume balance (i.e. $r \approx 0.672$ mm), which indicate that calcite dissolution gradient is controlled by kinetics. While porosity increases in this altered zone due to progressive calcite dissolution, permeability of this altered zone does not change significantly as proved by the constant total sample permeability measured during CO₂-brine flow period. Accordingly, the increase of the hydraulic aperture between two cycles denotes an increase in the aperture gap only. It follows that the clay framework in the altered zone stays cohesive with nominally no swelling during CO₂-brine flow periods, despite the increase of porosity. In our case, swelling is mainly controlled by (i) the ionic strength of the flowing solution (I_S) compared to the ionic strength of the resident claystone pore fluid (I_P), assimilated here to the claystone-equilibrated fluid, (ii) the concentration in Ca and Mg that are expected to promote swelling of illite and smectite by cationic exchange. Here, osmotic swelling is low because $I_S > I_P$ and illite and smectite represent less than 10% of the rock volume.

4.2. Fracture Permeability Changes

[16] Fracture permeability remains unchanged during each CO₂-brine flow period. Conversely, permeability increases abruptly as soon as CO₂-brine replaces CO₂-gas. This permeability increase is associated with a sharp release of K, Si and Ca. Permeability increase is attributed to a fracture widening due to expelling a thin layer of clay particles as soon as CO₂-brine flow replaces CO₂-gas flow. This expelling cannot be attributed to mechanical stresses induced by the gas motion because the viscosity of the gas is hundred times lower than the viscosity of the brine.

[17] The fracture aperture variation $\Delta a_H^{(F_i-F_{i-1})} = a_H^{(F_i)} - a_H^{(F_{i-1})}$ occurs at the beginning of a CO₂-brine flow period F_i , and scales linearly with the duration $\Delta t^{(F_{i-1})}$ of the preceding CO₂-brine flow period F_{i-1} , independently of the duration of the CO₂-gas flowing period $\Delta t^{(G_{i-1})}$. The explanation is as follows: the volume of clay particles detached from fracture walls at the beginning of a given CO₂-brine flow period F_i , and consequently the associated change in the hydraulic aperture $\Delta a_H^{(F_i-F_{i-1})}$, are controlled by the thickness of the altered layer affected by clay decohesion during the previous CO₂-gas flow period (G_{i-1}). This thickness corresponds to the high porosity zone ($\phi > 40-50\%$) where both calcite and quartz were dissolved during the preceding CO₂-brine flow period F_{i-1} . Because quartz dissolution kinetics is slower than calcite dissolution kinet-

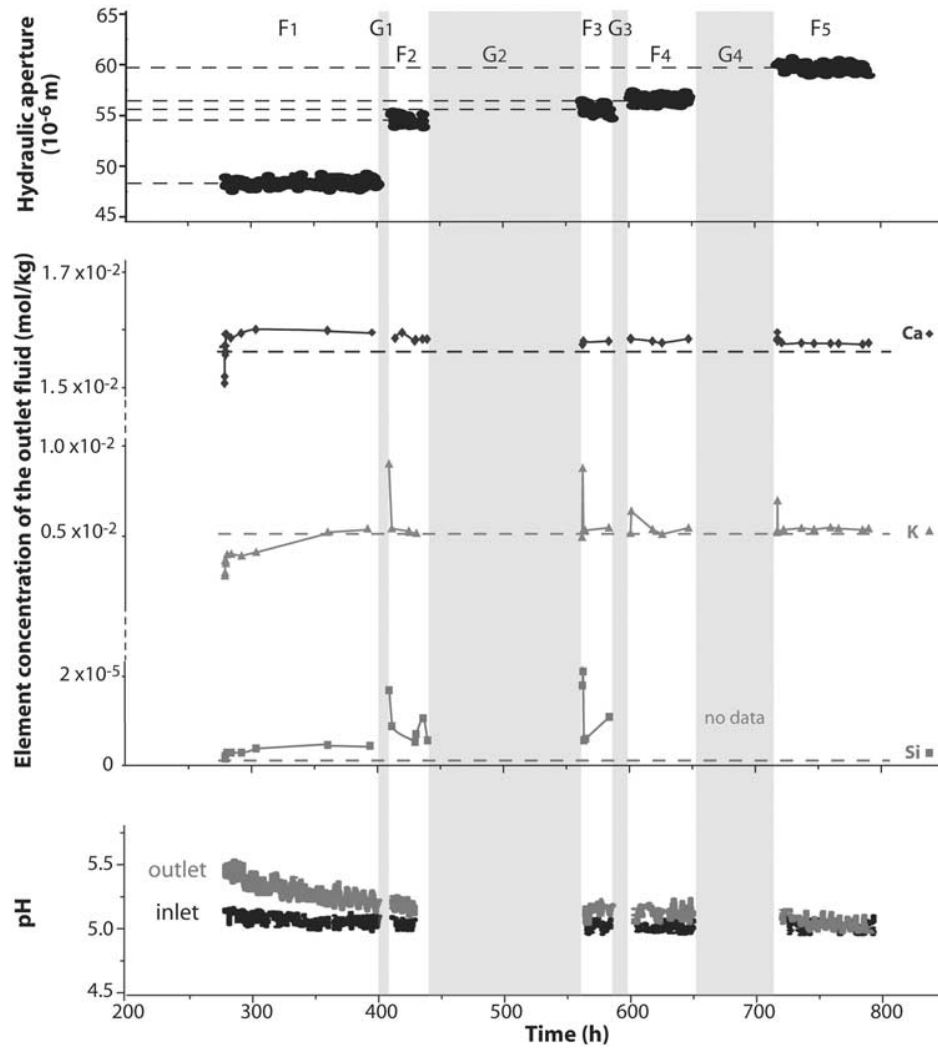


Figure 3. Summary of the parameters measured during the reactive percolation experiment in fractured claystone sample, starting after the saturation period ($t = 280$ hours). CO₂-brine injections are noted F_{1-5} and CO₂-gas injections are noted G_{1-4} . Horizontal dashed lines denote the brine concentration at the inlet (Table 1).

ics, the aperture increase is controlled by the quartz dissolution kinetics. Consequently, the linear relationship between the aperture increase and the duration of the preceding CO₂-brine flow period derives from the kinetically controlled quartz dissolution rate that scales as t^{-1} .

[18] Processes must be analyzed at nanometer scale in order to explain decohesion phenomenon. Strong adhesion stresses between clay particles are induced by a higher concentration of binding-cations at contacts points, whereas repulsive stresses prevail in interstices [Jouanna *et al.*, 2008]. Overall clay framework cohesion is maintained as long as attractive forces dominate. When CO₂ gas flows through the fracture, strong chemical gradients occur in the high porosity layer because of the infinite stock of CO₂ provided by the gas in the fracture gap, modifying the pore fluid speciation in the vicinity of clay particles contact points. Such decohesion process was experimentally observed by AFM tests for gypsum particles [Plassard *et al.*, 2005]. These authors show that attractive forces between particles were strongly dependent on the local

value of the pH, with possible inversion from attractive to repulsive fields for small pH variations. At this point, we do not have the means to quantify this process in the case of the clay particles, but the experimental results presented here emphasize clearly the role of the CO₂-gas for modifying the cohesion properties of the clay particles. Figure 1c summarizes the proposed mechanisms controlling the fracture aperture increase.

5. Conclusions

[19] 1. Seepage of CO₂-brine and CO₂-gas can occur when diphasic mixture is trapped under a fractured caprock. This scenario is reproduced at laboratory scale. Results show that, for the studied claystone, the sole seepage of CO₂-brine through a fracture would not alter its permeability, while cycling flow of CO₂-gas and CO₂-brine increases fracture aperture and consequently the sample permeability.

[20] 2. Aperture increase is controlled by a twofold mechanism. First, calcite and, to a lesser extent, quartz

grains contained in claystone are dissolved by the CO₂-brine flow, thus creating an altered layer on fracture surface with a porosity of about 50%. Permeability of this altered zone is not significantly changed because clay particles (volume fraction >0.4) form a continuous framework. Second, CO₂-gas flow decreases the cohesion of clay particles that are subsequently transported by the next CO₂-brine flow. This decohesion is attributed to chemical-induced decrease of the attraction forces that links the clay particles.

[21] 3. Fracture widening after CO₂-gas flow is proportional to the amount of quartz dissolved that is in turn proportional to the previous aqueous fluid flow duration. Thus permeability may continue to rise discontinuously by such a process, unless antagonist processes (e.g. mechanical strain) reduce the fracture aperture.

[22] 4. Different values of P_{CO_2} and temperature ($T \leq 100^\circ\text{C}$) should not affect the fracture widening process itself but would affect its rate by changing pH and dissolution rates. Conversely, different percentage of clay and carbonates, as well as different nature, shape and initial arrangement of clay particles are certainly critical parameters in view of extrapolation of the fracture widening mechanism to different claystones. For instance, *Noiriel et al.* [2007] show that when clay fraction is insufficient to form a continuous framework (volume fraction <0.2), fracture aperture may increase during CO₂-brine flow, while clay particle transported in the water may accumulate and eventually decrease the permeability.

[23] **Acknowledgments.** The authors wish to thank Sébastien Savoye and IRSN for providing the claystone sample as well as John P. Kaszuba and two anonymous reviewers for their useful comments to improve the manuscript.

References

- Alkattan, N., E. H. Oelkers, J. L. Dandurand, and J. Schott (1998), An experimental study of calcite and limestone dissolution rate as a function of pH from -1 to 3 and temperature from 25 to 80°C , *Chem. Geol.*, **151**(1–4), 199–214.
- Boisson, J.-Y., L. Bertrand, J.-F. Heitz, and Y. Moreau-Le Golvan (2001), In situ and laboratory investigations of fluid flow through an argillaceous formation at different scales of space and time, Tournemire tunnel, southern France, *Hydrogeol. J.*, **9**, 108–123.
- Brady, P. V., and J. V. Walther (1990), Kinetics of quartz dissolution at low temperatures, *Chem. Geol.*, **82**, 253–264.
- Gherardi, F., T. Xu, and K. Pruess (2007), Numerical modeling of self-limiting and self-enhancing caprock alteration induced by CO₂ storage in a depleted gas reservoir, *Chem. Geol.*, **244**, 103–129.
- Hildenbrand, A., and B. M. Krooss (2003), CO₂ migration processes in argillaceous rocks: Pressure-driven volume flow and diffusion, *J. Geochem. Explor.*, **78–79**, 169–172, doi:10.1016/S0375-6742(03)00077-3.
- Jouanna, P., L. Pèdesseau, G. Pèpe, and D. Mainprice (2008), Mass and momentum interface equilibrium by molecular modeling. Simulating AFM adhesion between (120) gypsum faces in a saturated solution and consequences on gypsum cohesion, *Cem. Concr. Res.*, **38**, 290–299.
- Noiriel, C., B. Madé, and P. Gouze (2007), Impact of coating development on the hydraulic and transport properties in argillaceous limestone fracture, *Water Resour. Res.*, **43**, W09406, doi:10.1029/2006WR005379.
- Plassard, C., E. Lesniewska, I. Pochard, and A. Nonat (2005), Nanoscale experimental investigation of particle interactions at the origin of the cohesion of cement, *Langmuir*, **21**, 7263–7270.
- Pruess, K., and J. Garcia (2002), Multiphase flow dynamics during CO₂ injection into saline aquifers, *Environ. Geol.*, **42**, 282–295.
- Sibai, M., F. Homand, and J. P. Henry (1993), Sondage CD du tunnel de Tournemire—Caractérisation des argilites, rapport technique, Lab. de Mec. des Solides, CEA, IPSN, Villeneuve d'Ascq, France.
- Savoye, S., J.-L. Michelot, C. Wittebroodt, and M. V. Altinier (2006), Contribution of the diffusive exchange method to the characterization of pore-water in consolidated argillaceous rocks, *J. Contam. Hydrol.*, **86**, 87–104.

M. Andreani, P. Gouze, L. Luquot, and P. Jouanna, Géosciences Montpellier, CNRS, F-34095 Montpellier, France. (andreani@msem.univ-montp2.fr)

Quatrième partie

Autres réservoirs : Étude des roches silicatées

Les roches silicatées occupent une place importante à la surface du globe et en particulier dans les réservoirs pétroliers ou gaziers (voir par exemple Bachu et al. (1994)). Il est donc important de comprendre les mécanismes réactionnels pouvant avoir lieu dans ces réservoirs lors de l'injection massive de CO_2 . Des études sur les interactions fluide-roche entre des minéraux silicatés et une saumure chargée en CO_2 ont été conduites en réacteur fermé par Kaszuba et al. (2003), Kaszuba et al. (2005), Rosenbauer et al. (2005) et par exemple Druckenmiller and Maroto-Valer (2005). Leurs expériences ont permis de mettre en évidence certains processus et notamment dans certains cas la précipitation de carbonate permettant un piégeage minéral du CO_2 .

Cependant, des études dans les conditions de stockage et en écoulement n'ont à notre connaissance pas été réalisées. Il est pourtant important de connaître l'évolution des propriétés hydrodynamiques lors de réactions rapides de dissolution et précipitation, et d'évaluer la viabilité du système pour une injection à long terme.

Dans cet objectif, deux études distinctes ont été réalisées afin de mieux appréhender ces phénomènes. Dans le chapitre 11, une expérience de percolation (dans les conditions de stockage *in situ*) à travers un échantillon de grès de Pretty Hill (Australie) est présentée. Les grès de Pretty Hill sont des roches très complexes d'un point de vue chimique et minéralogique, composés d'éléments détritiques d'origines diverses (granitique, métamorphique, hydrothermale). Les expériences de percolations à travers ces échantillons ont permis de mettre en avant des modifications importantes et rapides des propriétés d'écoulement. En particulier, la précipitation d'une phase argileuse issue de la dissolution des feldspaths, chlorite et zéolite qui diminue fortement la perméabilité des échantillons.

Le chapitre 12 présente des expériences de percolations à travers des frittés de dunite de San Carlos. Des réactions de dissolution de l'olivine et du diopside, présents dans l'échantillon, ont été caractérisées ainsi que la précipitation de carbonates de magnésium et de fer. Ces deux études permettent de mieux comprendre les réactions couplées de dissolution et précipitation dans des réservoirs silicatés.

Chapitre 11

Étude des grès à zéolites de Pretty Hill - Australie

11.1 Stockage géologique du CO₂ dans les réservoirs gréseux

Dans le cadre du stockage géologique du CO₂ dans les réservoirs pétroliers ou gaziers ou encore dans les aquifères salins, il est important de considérer les milieux silicatés. Au chapitre 3, les réactions fluide-roche induites par la dissolution du CO₂ dans la saumure locale ont été détaillées en particulier pour les minéraux carbonatés. Or, les réservoirs silicatés représentent une part importante des réservoirs hôtes à la surface de la Terre (voir par exemple Bachu et al. (1994)). De plus les minéraux présents dans ce type de formation peuvent être plus efficaces pour un stockage géologique à long terme. En effet, certains silicates sont composés de cations divalents permettant un piégeage minéral du CO₂. En particulier, les cations divalents Mg²⁺ et Fe²⁺ sont couramment rencontrés dans les silicates ferro-magnésien (olivine), les phyllosilicates comme les micas (la glauconite, la phlogopite, l'annite) ou encore les chlorites (le clinocllore ou la chamosite par exemple). En contre-partie, le cation divalent Ca²⁺ est plus fréquemment présent dans les plagioclases (albite-anorthite) ou les zéolites (la laumontite par exemple).

Les cinétiques de réactions de ces différents silicates contrôlent la libération des cations divalents. Les cinétiques sont très variables selon les minéraux ; celles-ci peuvent être extrêmement rapides comme pour l'anorthite (par exemple $2 \times 10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour la labradorite d'après Carroll and Knauss (2005)) ou beaucoup plus lentes, notamment pour les phyllosilicates ($1-4 \times 10^{-13} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, voir par exemple Nagy (1995)).

En parallèle de la formation de minéraux carbonatés (calcite, dolomite, sidérite, ...), la dissolution de certains silicates engendre la précipitation de phase argileuse comme démontré par Kaszuba et al. (2003). Leurs expériences réalisées dans des cellules hydrothermales à 200 °C et 200 bar de CO₂ dans un système aquifère-saumure ont montré la précipitation de magnésite et de smectite à la surface des plagioclases et des quartz initialement présents.

Afin de mieux comprendre les différentes réactions entre les minéraux silicatés et

une saumure chargée en CO_2 , il est intéressant d'observer les réservoirs naturels de CO_2 comme analogues au stockage géologique. Ces formations peuvent être considérées comme des laboratoires naturels à grande échelle et permettent d'étudier les interactions roche-eau- CO_2 à long terme. De tels réservoirs sont très souvent composés de minéraux silicatés. On peut citer en exemple le réservoir de CO_2 de Springerville-St. Johns aux États-Unis; les gisements de gaz de Ladbroke Grove et Katnook en Australie et de nombreux autres en Europe et notamment dans le Sud-Est de la France (voir Stevens et al. (2001) et Pearce et al. (2004)). Dans notre étude, nous nous sommes intéressés au gisement de Ladbroke Grove et en particulier à celui de Katnook en Australie. Ces réservoirs présentent des minéraux intéressants pour le stockage à long terme du CO_2 . D'autre part ces gisements sont particulièrement attrayants puisque Katnook ne contient actuellement que très peu de CO_2 tandis que Ladbroke Grove en possède une très grande réserve. De ce fait, ce dernier semble être un parfait analogue au réservoir Katnook après plusieurs années de stockage de CO_2 .

D'autre part, il est à noter qu'une opération de stockage du CO_2 a commencé en avril dernier dans le bassin d'Otway où sont situés les gisements de Ladbroke Grove et Katnook. Le projet Otway consiste à compresser et à transporter 100 000 tonnes de dioxyde de carbone dans un réservoir géologique de gaz naturel épuisé enfoui à 2 km de profondeur, à Warrnambool, au sud-ouest de l'État du Victoria. Le projet de géoséquestration a été conçu, développé et mis en place par le Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies (CO2CRC) avec l'aide de chercheurs de Nouvelle-Zélande, des États-Unis et du Canada. Les expériences présentées dans les sections suivantes et réalisées sur des échantillons venant du même bassin (Katnook) permettent de prédire le devenir du stockage du CO_2 du projet Otway.

11.2 Géologie de la formation de Pretty Hill

Le Bassin Otway est une large étendue qui s'est développée le long de la marge Sud de l'Australie orientale lors de la séparation de l'Australie et de l'Antarctique (Perincek and Cockshell (1995)). Les sédiments fluviaux qui composent ce bassin datent du Crétacé supérieur et du Jurassique (Parker (1992)). Il s'agit d'une formation gréseuse recouverte par des schistes argileux de la formation Belfast (voir par exemple Kopsen and Scholefield (1990)).

Les gisements de gaz de Ladbroke Grove et Katnook sont localisés dans le bassin occidental de Otway en Australie (cf. figure 11.1). Une activité volcanique récente (< 1 Ma) a conduit à la migration de CO_2 dans la formation de Pretty Hill où sont situés les gisements pré-cités (voir par exemple Chivas et al. (1987) et Giggenbach et al. (1991)). Les quantités de CO_2 dans le champs de Ladbroke Grove sont comprises entre 26 et 57 % molaire tandis que le réservoir Katnook, situé à la même profondeur et à moins d'un kilomètre de distance, est composé de méthane pur. Cette différence est classiquement attribué à la présence de la faille Ladbroke Grove située entre les deux réservoirs.

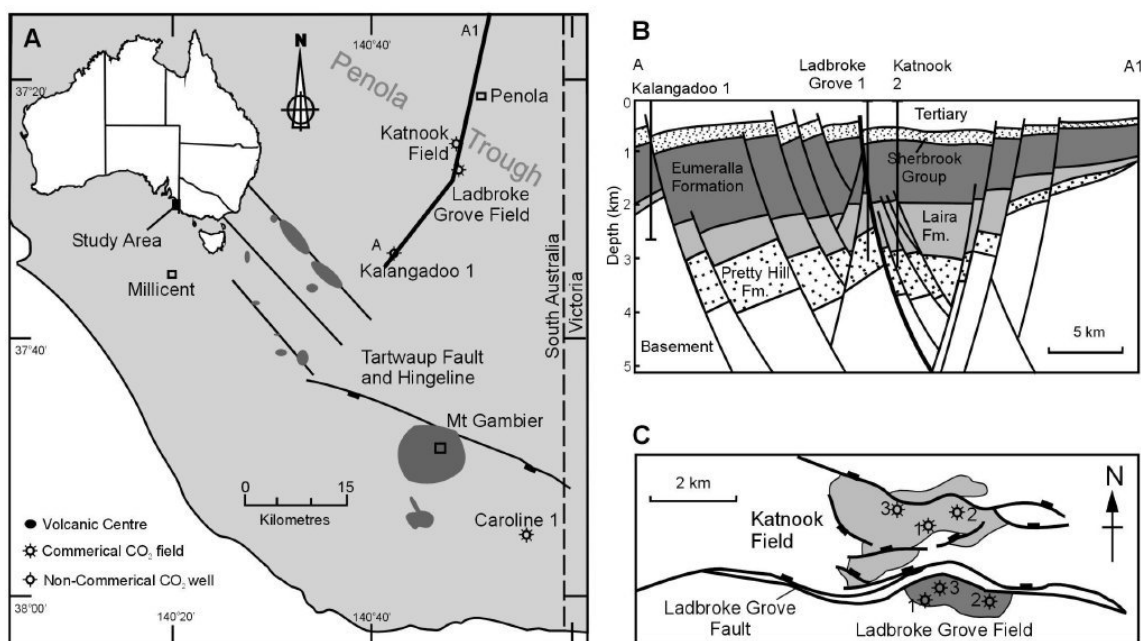


FIG. 11.1 – Bassin occidental de Otway (A) montre la localisation des réservoirs Ladbroke Grove et Katnook ainsi que le centre volcanique à proximité. Les deux champs sont séparés par une faille importante (B) et la distribution des gaz peut être observée sur la partie (C), d'après Watson et al. (2004b).

11.3 Composition minéralogique

Les réservoirs de Katnook sont définis comme étant des grès polygéniques très peu évolués (aciculaires). Des minéraux d'origines granitiques, métamorphiques et volcaniques composent ces roches. Il y a des traces de circulations hydrothermales observables via la présence de laumontite. Plus précisément, les grès de Katnook sont composés principalement de grains de feldspath (parfois un peu altérés), de quartz et de fragments de roche volcanique (trachyte) (cf. figure 11.2). Les fragments de roche volcanique ont la même composition chimique que les feldspaths (microcline et albite). Une chlorite riche en fer (type chamosite) est précipitée à la surface des grains (notamment autour des débris de roche volcanique). Le ciment de ces roches est généralement composé de calcite et/ou de laumontite (zéolite). D'autres minéraux annexes (en très faible proportion < 2-3%) peuvent être observés selon les profondeurs comme notamment des grenats, de la muscovite ou encore des sphènes.

Les champs de Ladbroke Grove (initialement avec la même composition de Katnook, Watson et al. (2004b)) présentent des traces d'interactions avec le CO_2 présent. De nouveaux minéraux apparaissent au détriment de certains présents initialement. Ainsi, la présence de kaolinite est observée en remplacement des feldspaths et de la chamosite. La formation de carbonates ferreux (sidérite, ankérite, ...) a participé au remplacement de la chamosite. Le ciment (calcite et/ou laumontite) initialement présent est dissous et remplacé par de la dolomite (plus ou moins ferreuse). L'ensemble des altérations successives est présenté sur la figure 11.3.

Mineral	Pretty Hill Formation		
	Based on	Pre-CO ₂	Post-CO ₂
	No. of samples	Katnook n = 11	Ladbroke Grove n = 15
Quartz		62.4 %	68.3 %
Feldspar		9.4 %	8.1 %
Rock Fragments		15.9 %	5.0 %
Calcite		2.4 %	0.6 %
Ferroan Carbonates		trace	2.5 %
Siderite		trace	0.6 %
Kaolinite		1.2 %	13.7 %
Chlorite		8.8 %	1.2 %

FIG. 11.2 – Composition minéralogique moyenne de la formation de Pretty Hill (Watson et al. (2004a)).

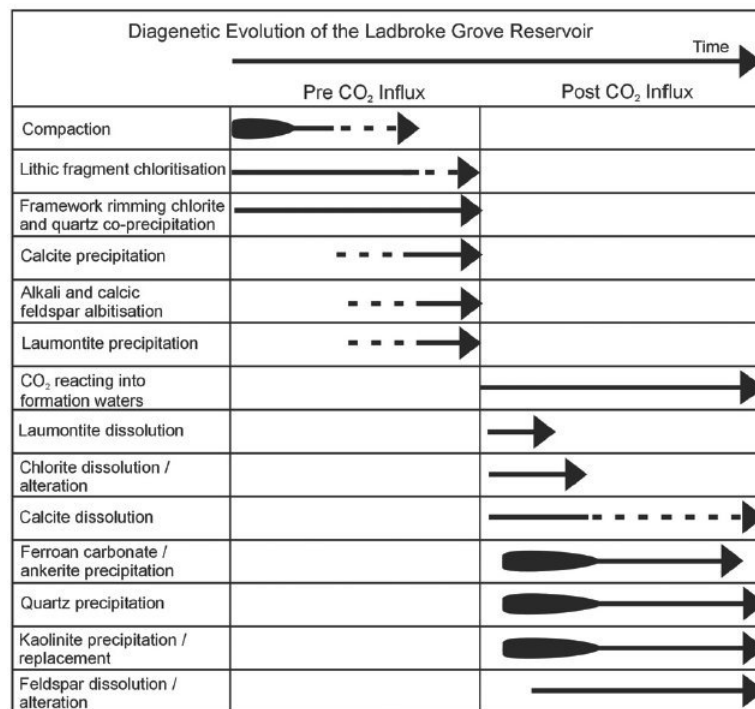


FIG. 11.3 – Évolution diagénétique au cours du temps du réservoir de Ladbroke Grove en utilisant la composition minéralogique du champ de Katnook pour les épisodes pré-diagénétiques (Watson et al. (2003)).

La porosité moyenne du réservoir de Katnook est comprise entre 8 et 15% selon les profondeurs, d'après Watson et al. (2003). Celle du champs de Ladbroke Grove est quant à elle comprise entre 6 et 19%. Il n'y a donc pas de différence importante malgré les fortes variations géochimiques. Les perméabilités respectives de Ladbroke Grove et Katnook sont de 44.7 et 42.1 mD , d'après Watson et al. (2003) et de 52 et 28 mD, d'après Watson et al. (2004b). La perméabilité dans Ladbroke Grove est donc *a priori* toujours supérieure à celle mesurée dans le champs de Katnook.

11.4 Méthodologie expérimentale

11.4.1 Conditions d'expériences

Le dispositif expérimental MicroLab, présenté au chapitre 5, a permis de réaliser deux expériences, reproductibles, de percolation réactive d'une saumure chargée en CO_2 à travers des échantillons du champs de Katnook. Les expériences ont été effectuées à travers des échantillons du réservoir de Katnook #3 prélevés à la profondeur de 2924.25 m.

Les expériences ont été exécutées dans les conditions de température et pression du réservoir Katnook, à savoir $T = 95\text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 100\text{ bar}$ (cf. Kirste et al. (2004)) et avec une pression partielle en CO_2 : $P_{\text{CO}_2} = 60\text{ bar}$. L'eau injectée est une eau "typique" de réservoir sédimentaire composée des minéraux pré-cités au paragraphe 11.3 et comparable à la composition de la saumure utilisée par Kirste et al. (2004) pour leur expérience en réservoir fermé. La composition de l'eau injectée est présentée sur le tableau 11.1. La composition chimique de l'effluent est quantifiée régulièrement par ICP-AES.

Ca mg/l	Mg mg/l	K mg/l	Na mg/l	Fe mg/l	Al mg/l	S mg/l	Si mg/l	CO_2 mol/l	pH
47.65	17.73	37.13	21500	2.31	0.21	34.71	7.33	0.402	3.95

TAB. 11.1 – Composition de la saumure injectée au cours des expériences de percolation.

Un débit d'injection constant $Q = 0.3\text{ cm}^3.\text{h}^{-1}$ a été utilisé lors de ces expériences. La première expérience, nommée KAT1 a été effectuée pendant 118 heures tandis que la seconde, nommée KAT2 a duré 157 heures.

La perméabilité des échantillons percolés est mesurée en continu via un capteur différentiel de pression comme indiqué à la section 2.2.3. La perméabilité initiale des échantillons KAT1 et KAT2 est respectivement 1.37 mDa et 1.48 mDa. La porosité initiale a été mesurée sur des échantillons analogues et est de 11.2% et 10.9% respectivement.

11.4.2 Composition minérale des échantillons

L'analyse minéralogique des échantillons, avant et après expériences, est obtenue par DRX (diffraction des rayons X) et MEB (microscope électronique à balayage). La minéralogie initiale est présentée sur la figure 11.4 et la complexité de la roche est illustrée sur la figure 11.5.

La fluorescence X et des analyses à la micro-sonde électronique ont permis d'établir la composition des différentes phases minérales. Les résultats sont présentés sur la figure 11.6.

La formule structurale recalculée pour chacune des phases et utilisée dans le calcul du bilan de masse est :

Well	Depth (m)	Origin	Albite	Anorthite	Microcline	Quartz	Calcite
		ρ g/cm3	2,62	2,76	2,57	2,65	2,71
			(Mass %)	(Mass %)	(Mass %)	(Mass %)	(Mass %)
KATNOOK 3	2924.25	Sample	29	0	12	44	0
			Laumontite	Apatite	Anatase	Chlorite Fe	Hydrogen index
				3,18	3,89	2,64	
			(Mass %)	(Mass %)	(Mass %)	(Mass %)	%
			7	0,2	0,5	7	0,047

FIG. 11.4 – Composition minéralogique des échantillons étudiés issus du réservoir de Katnook#3 (Données DRX et fluorescence X)

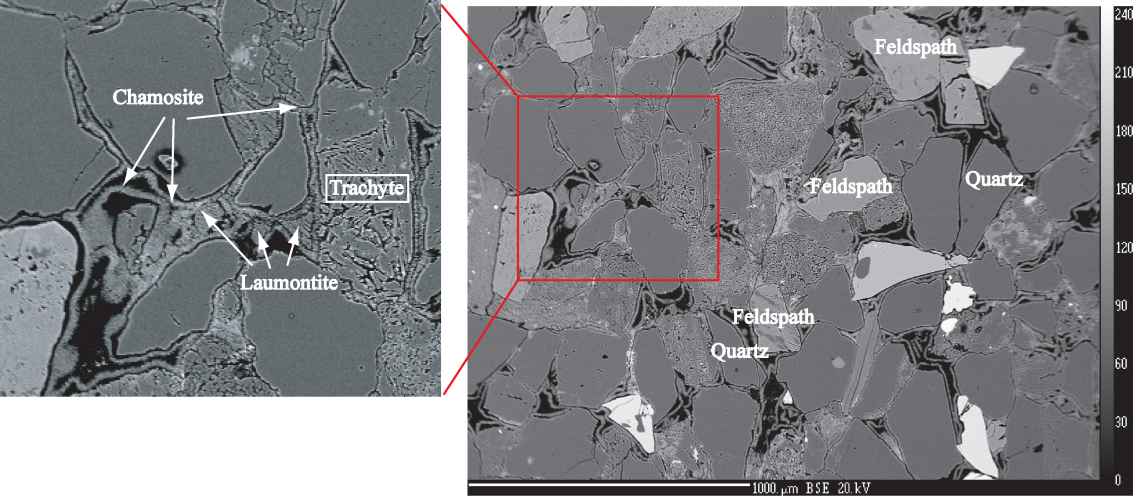


FIG. 11.5 – Image réalisée à la micro-sonde électronique (mode électrons rétrodiffusés) représentative de la minéralogie de l'échantillon étudié avant l'expérience KAT2.

- $(\text{Na}_{0.01}\text{Ca}_{0.03}\text{Mn}_{0.03}\text{K}_{0.06}\text{Mg}_{1.18}\text{Fe}_{2.13}\text{Al}_{1.56})\text{Al}(\text{Si}_{2.56}\text{Al}_{1.07})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ pour la chamosite,
- $\text{Ca}_{0.96}\text{Al}_2\text{Si}_{4.01}\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pour la laumontite,
- $(\text{K}_{0.97}\text{Na}_{0.07})\text{Al}_{1.01}\text{Si}_{2.98}\text{O}_8$ pour le microcline,
- $\text{Na}_{0.94}\text{Ca}_{0.02}\text{Al}_{1.04}\text{Si}_{2.97}\text{O}_8$ pour l'albite.

	Na	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Mg	Al	Tot
Chamosite	0.0076	3.0438	0.0087	0.0423	0.0037	0.0016	0.0428	2.7114		0	1.2528	2.5631
Chamosite	0.0234	3.1143	0.2418	0.0333	0.0015	0.0045	0.0364	2.2965		0	1.2427	2.6797
Chamosite	0.0092	2.2944	0.0039	0.0202	0.0019	0.0011	0.0276	1.9713	0.0007	1.1828	4.1306	9.6443
Chamosite	0.0078	2.4342	0.0074	0.0292	0.0025	0.0048	0.0303	1.9733	0.0012	1.0979	3.9861	9.5753
Chamosite	0.0109	2.4161	0.0070	0.0295	0.0134	0.0102	0.0276	1.9334	0.0013	1.1953	3.9527	9.5979
Chamosite	0.0130	2.2874	0.1240	0.0208	0.0051	0.0027	0.0304	1.9488	0.0014	1.1548	4.1237	9.7127
Chamosite	0.0104	2.3471	0.0083	0.0291	0.0276	0.0065	0.0299	2.0517	0.0017	1.1640	3.9696	9.6464
Moyenne	0.0118	2.5625	0.0573	0.0292	0.0080	0.0045	0.0321	2.1266	0.0009	1.1843	3.6294	9.6470
Laumontite	0.0133	4.0111	0.0043	0.9396		0	0.0009	0.0140		0	0.0002	2.0092
Laumontite	0.0018	4.0170	0.0083	0.9754		0	0.0008	0.0045	0.0008		0	1.9857
Moyenne	0.0075	4.0141	0.0063	0.9575		0	0.0004	0.0093	0.0004	0.0001		1.9974
Felds Na	0.9418	2.9924	0.0031	0.0135		0	0.0001	0.0008		0		1.0183
Felds Na	0.9749	2.9721	0.0017	0.0144	0.0005		0.0001	0.0030		0	0.0005	1.0319
Felds Na	0.8860	2.9153	0.0217	0.0727	0.0009		0	0.0029	0.0004		0	1.0912
Felds Na	0.9360	2.9956	0.0024	0.0104	0.0001		0	0.0051		0	0	1.0155
Felds Na	0.9519	2.9741	0.0070	0.0209	0.0001	0.0009	0.0009	0.0124		0	0.0030	1.0220
Moyenne	0.9381	2.9699	0.0072	0.0264	0.0003	0.0002	0.0003	0.0048	0.0001	0.0007	1.0358	4.9843
Felds K	0.0383	2.9807	1.0062		0	0.0004	0	0.0036		0	0	1.0078
Felds K	0.1046	2.9721	0.9402	0.0008	0		0	0.0036		0	0.0012	1.0184
Moyenne	0.0715	2.9764	0.9732	0.0004	0.0002		0	0.0036		0	0.0006	1.0131
												5.0392

FIG. 11.6 – Formule structurale, recalculée à partir des données sondes, des principaux minéraux composant les échantillons de Katnook#3 (à l'exception du Quartz de formule SiO_2)

11.5 Résultats et discussions

Les deux expériences étant similaires, les résultats de l'expérience la plus longue seront présentés et discutés dans cette section (à savoir l'expérience KAT2).

11.5.1 Bilan chimique

La figure 11.7 présente les concentrations en cations mesurées dans l'effluent au cours de l'expérience KAT2.

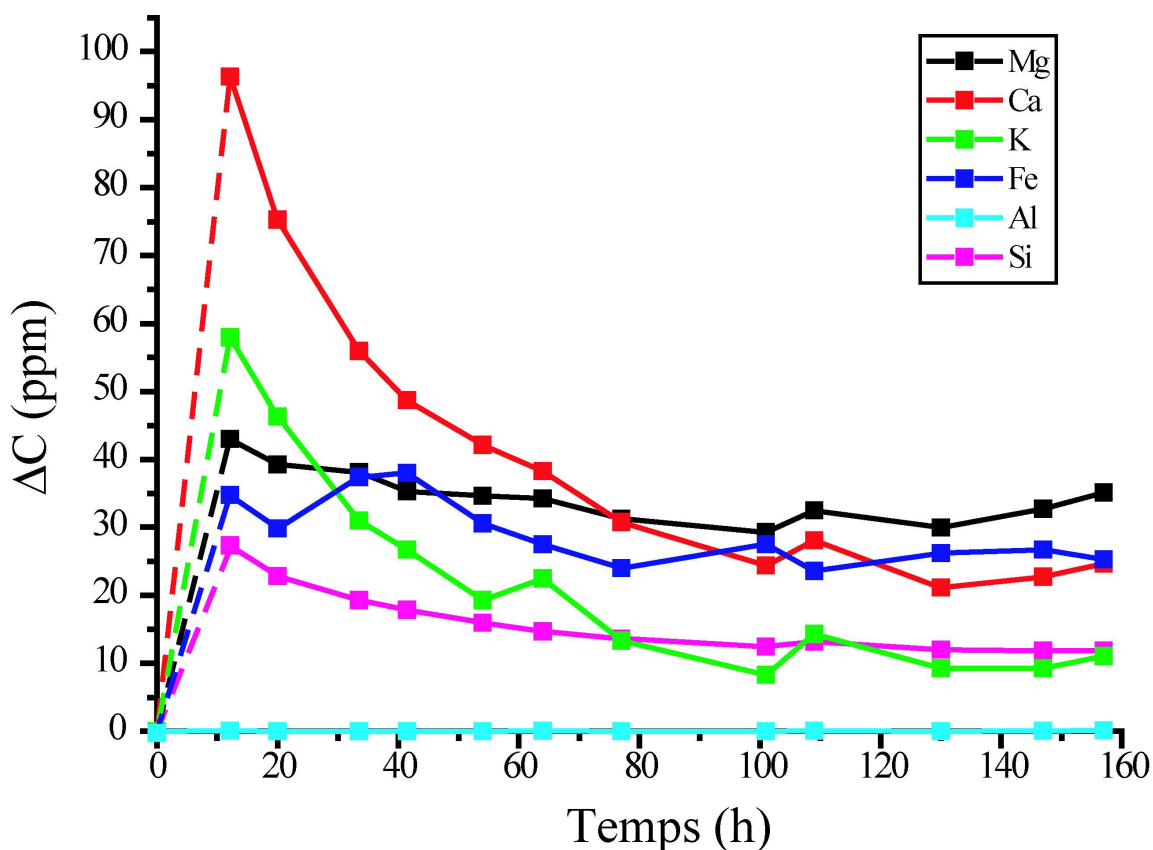


FIG. 11.7 – Variation des concentrations en cations dans l'effluent au cours du temps. ΔC représente la concentration mesurée au t moins la concentration C_0 présente dans l'eau injectée, cf. tableau 11.1.

Aucun échantillonnage n'ayant été effectué entre $t = 0$ et $t = 12$ h, l'évolution des concentrations entre ces deux points est inconnue. Il est possible que les concentrations en cations à $t = 3$ s (environ le temps de passage du fluide dans l'échantillon) soient supérieures à celles mesurées à $t = 12$ h. Cette hypothèse est formulée à partir de l'allure décroissante des courbes au cours de l'expérience. Néanmoins ne pouvant affirmer la valeur des concentrations en cations à $t = 3$ s, et ne voulant pas surestimer les données, les calculs réalisés à partir des concentrations (et en particulier le bilan de masse et les variations de porosité) sont effectués selon le tracé en pointillés sur la figure 11.7. Les paramètres calculés peuvent donc être légèrement sous-estimés.

On observe sur la figure 11.7 que les variations de concentrations ΔC sont positives tout au long de l'expérience. Le système libère au cours de l'expérience Si, Ca, Mg, Al, K, et Fe. Ceci témoigne que la laumontite, la chamosite, le microcline et l'albite sont dissous en continu. Certains des éléments (Ca, K, et Si dans une moindre mesure) voient leurs concentrations décroître au cours de l'expérience. La composition élémentaire de la saumure en sortie de l'échantillon est fortement enrichie en Ca malgré une faible présence de laumontite dans le système (seulement 7%, cf. figure 11.4). On rappelle que la laumontite est le seul minéral, composé de calcium, identifié dans notre roche.

A contrario, la concentration en Si dans l'effluent est relativement faible par rapport aux autres éléments et en particulier vis-à-vis de la stoechiométrie de dissolution des minéraux. Ceci suggère la précipitation d'une ou plusieurs phases siliceuses dans l'échantillon. Des observations similaires avaient été effectuées par Kirste et al. (2004) lors d'une expérience, en réservoir fermé, de dissolution d'échantillon de Katoonook dans des conditions de température, pression, composition d'eau similaire et pour une pression partielle en CO_2 de 100 bar. Ces auteurs observent la formation d'argile à la surface des grains de feldspaths et la précipitation de quartz. En accord avec l'expérience de Kirste et al. (2004), nous avons observé dans nos échantillons, l'altération en argile des grains de feldspaths, de chamosite et de laumontite (cf. figure 11.8).

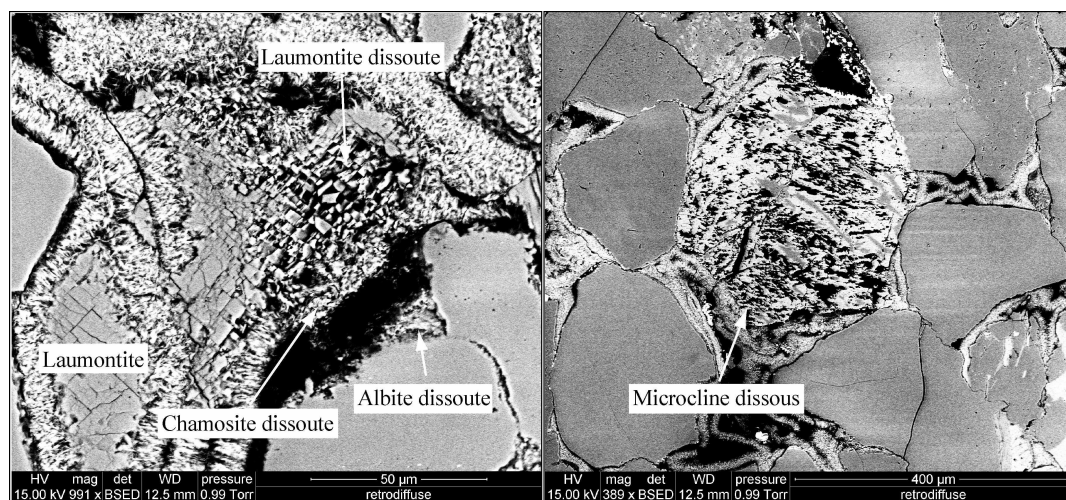


FIG. 11.8 – Images réalisées au MEB, montrant la dissolution de grains de feldspaths (sodique et potassique), de chamosite et de laumontite après l'expérience KAT2.

D'autre part, à partir de la concentration en Si dans l'effluent il est possible de calculer la quantité équivalente de $\text{SiO}_{2(aq)}$. Les résultats sont présentés sur la figure 11.9. La concentration en $\text{SiO}_{2(aq)}$ décroît au cours du temps de 74.25 à 41.06 mg/l, or à cette température d'expérience (95 °C), la saturation par rapport au quartz est atteinte pour 48 mg/l. Le système est alors sur-saturé par rapport au quartz en début d'expérience et une précipitation est donc envisageable. Cette hypothèse est confirmée par l'étude au MEB de nos échantillons après expérience de percolation comme observé sur la figure 11.10 où l'on a identifié clairement des micro-cristaux de

silicate précipités qui peuvent correspondre à du quartz ou à des phases métastables comme de l'opale. La figure 11.10 montre également la précipitation d'une phase argileuse (assimilée à de la kaolinite) à partir de l'altération de feldspath sodique comme observé par Kirste et al. (2004).

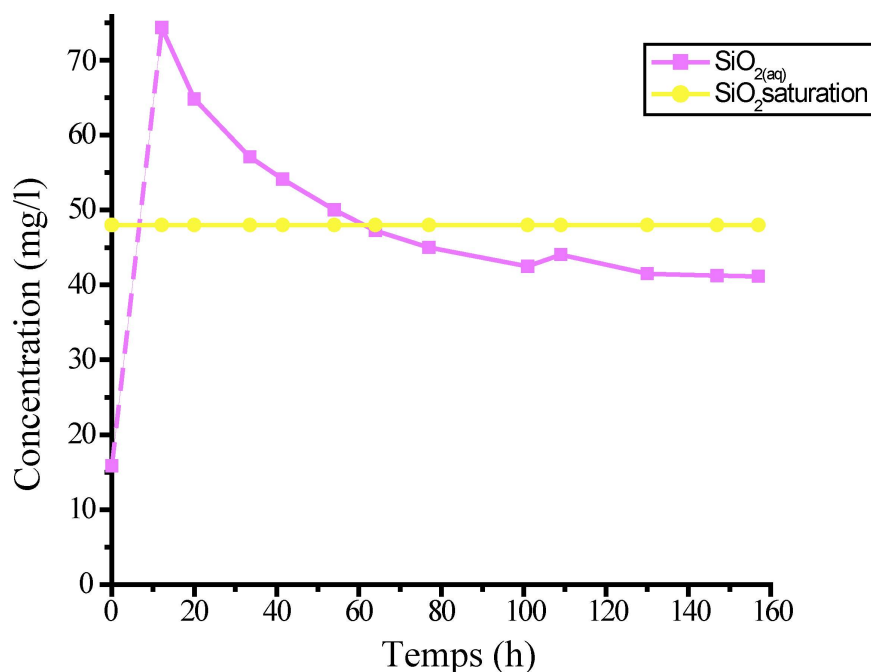


FIG. 11.9 – Variation au cours du temps de la concentration en $\text{SiO}_{2(aq)}$ dans l'effluent comparée à la concentration de saturation du quartz dans la saumure dans les conditions de l'expérience.

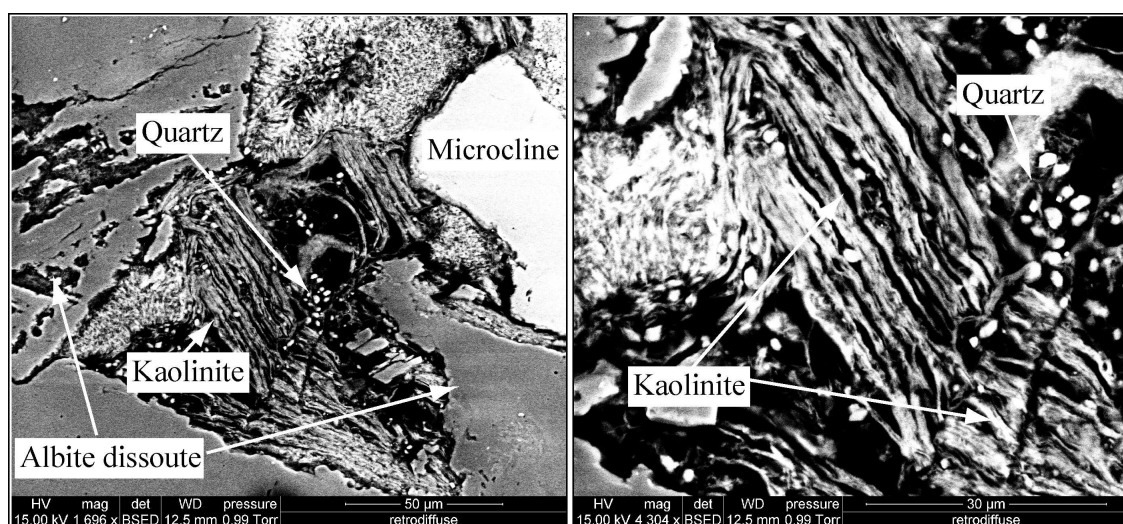


FIG. 11.10 – Images réalisées au MEB permettant l'observation de micro-cristaux de quartz précipités au sein d'une phase argileuse (kaolinite), elle-même issue de la dissolution des feldspaths environnants.

Sur la figure 11.11, on observe la dissolution de cristaux de laumontite en faveur d'une phase argileuse non déterminée actuellement (mais supposée être de la kaolinite). L'ensemble de ces réactions est résumé par les équations 11.1, 11.2 et 11.3.

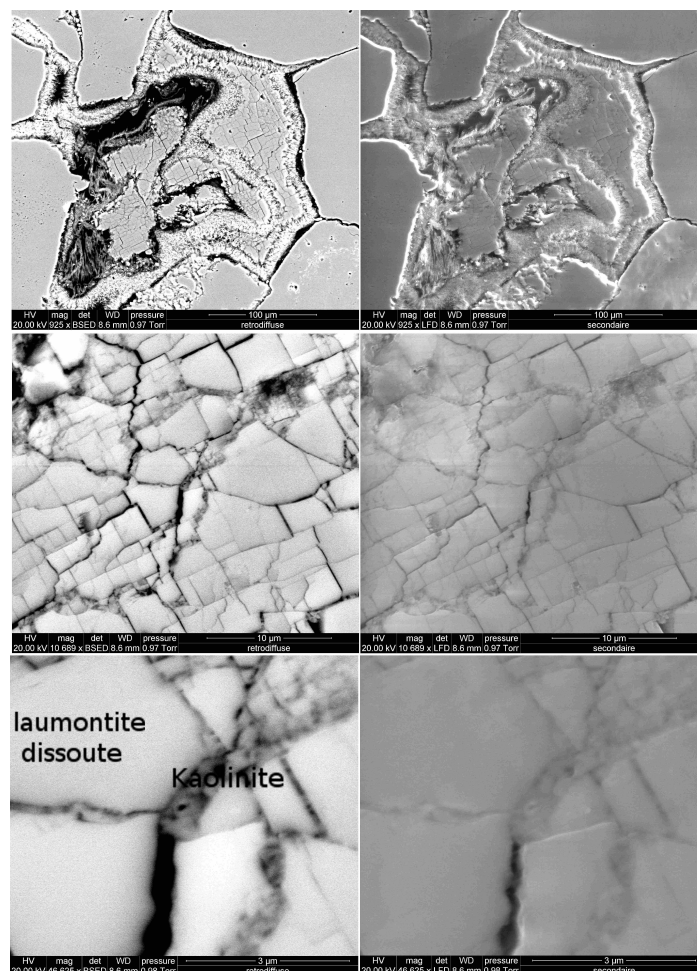
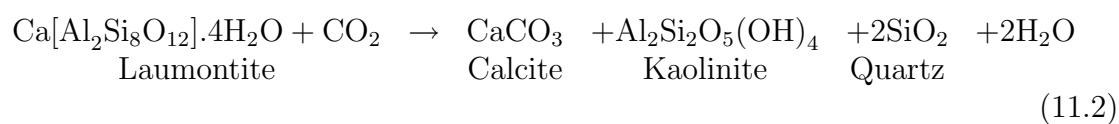
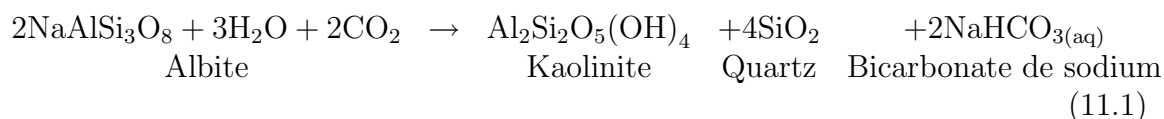
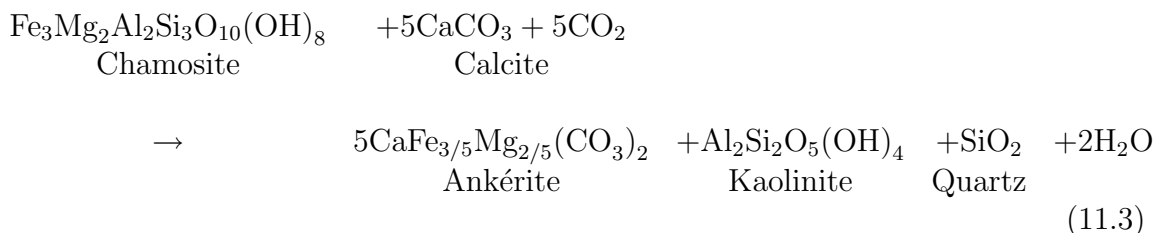


FIG. 11.11 – Images réalisées au MEB montrant la dissolution de laumontite couplée à la précipitation de kaolinite aussi bien en surface des grains que dans les interstices. À gauche, il s'agit d'images de contrastes chimiques (rétrodiffusé) et à droite d'images topologiques (en électrons secondaires). Chacune des images est un agrandissement de celle situé au-dessus.





Une analyse de nos échantillons après expérience, par DRX et fluorescence X confirme une dissolution importante de microclines, d'albites et de laumontites (cf. tableau 11.2). D'autre part, une plus grande quantité de quartz semble présente dans l'échantillon. Les analyses révèlent également une part plus importante de chamosite. Or sur la figure 11.7, on constate que le système relargue beaucoup de magnésium et de fer qui ne peuvent provenir que de la chamosite. De plus les images réalisées au MEB montrent clairement une dissolution de la chamosite au sein de l'échantillon (cf. figure 11.8). En outre, il est à noter que l'identification de la kaolinite vis-à-vis de la Fe-chlorite est particulièrement difficile en DRX. Il semble donc raisonnable d'en déduire qu'une part importante de la chamosite mesurée par DRX soit de la kaolinite comme observé sur les images 11.10. Ces résultats sont en accord avec ceux observés par Kirste et al. (2004) et surtout Watson et al. (2003) qui ont remarqué que la présence de la kaolinite était fortement couplée à la précipitation des cristaux de quartz (cf. figure 7d de Watson et al. (2003) et figure 11.10 dans ce présent manuscrit).

Phase minérale	État initial	État final
Quartz	44	50
K-Feldspath	12	7
Na-Feldspath	29	25
Laumontite	7	5
Chamosite	7	11
Calcite	0	0

TAB. 11.2 – Composition modale des échantillons avant et après expérience d'après des données couplées de DRX et fluorescence X.

Conformément à l'équation 11.3, Kirste et al. (2004) ont observé la précipitation de minéraux carbonatés et en particulier d'ankérite. Lors de notre étude, la précipitation de tel minéraux n'a pas clairement été identifiée. Néanmoins, lors d'observations au MEB environnemental sur section non carbonée, des zones avec une forte concentration en carbone ont été repérées à proximité de laumontite et chamosite dissoutes. Des analyses plus fines et mieux adaptées (micro-raman, infra-rouge et MET) sont prévues prochainement afin de caractériser ces minéraux.

Des mesures-tests du suivi de la concentration en CO_2 dans le fluide ont été réalisées lors de l'expérience KAT2, selon la procédure décrite à la section 5.2.2. Les résultats témoignent que du CO_2 est retenu dans le système (cf. figure 11.12). Il est

particulièrement conservé en début d'expérience. Ces résultats sont cohérents avec les données chimiques présentées sur la figure 11.7.

En effet, les rapports Fe/Si et Mg/Si augmentent au cours de l'expérience, ce qui indique que la quantité de fer et de magnésium retenue diminue (les concentrations en Fe et Mg restant à peu près constantes au cours de l'expérience). D'autre part, les concentrations en fer et magnésium dans l'effluent ne respectent pas la stoechiométrie de la chamosite (seul minéral fournissant Fe et Mg). Il apparaît alors que la rétention du fer dans l'échantillon est plus importante. Il est donc possible de conclure que le fer et accessoirement le magnésium précipitent au sein de l'échantillon, peut-être sous forme d'ankérite comme indiqué dans l'équation 11.3, principalement en début d'expérience pour $t < 60$ min, c.à.d. lorsque le CO_2 est le plus retenu (cf. figure 11.12).

D'autre part, il est important de constater sur la figure 11.7 que les concentrations élémentaires semblent atteindre un état d'équilibre pour $t > 60$ min. Or le débit d'injection Q reste constant le long de l'expérience et le fluide injecté est inchangé. Deux raisons peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène de pseudo-stabilité. La première est que la surface de réaction diminue au cours de l'expérience, ce qui a provoqué la décroissance des concentrations. La seconde éventualité serait que l'accès à la surface des minéraux est de plus en plus difficile à cause de la précipitation de phase argileuse en surface de ceux-ci comme montré sur la figure 11.10 ou dans les interstices comme indiqué sur la figure 11.11.

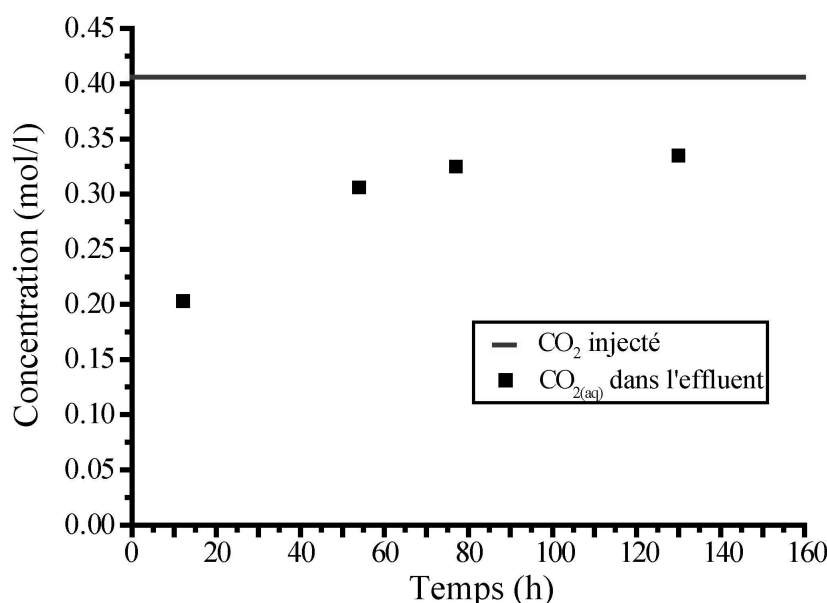


FIG. 11.12 – Évolution de la concentration en $\text{CO}_{2(aq)}$ dans l'effluent au cours de l'expérience.

Connaissant la composition minéralogique de la roche et la composition chimique réelle des minéraux initiaux et produits, il est possible de déterminer le bilan de masse induit par les réactions induites par l'injection de la saumure acide. Pour cela, la loi de conservation de la masse est utilisée pour réaliser le bilan chimique à partir de la composition élémentaire de la saumure injectée et de l'effluent. Le magnésium, au même titre que le calcium, est considéré comme étant l'élément le moins retenu dans le système. La variation de concentration en magnésium, présentée sur la figure 11.7, est donc utilisée pour calculer la quantité de chamosite dissoute, le magnésium étant l'élément discrétisant de ce minéral. De même la variation de concentration en Ca est utilisée pour déterminer la masse de laumontite dissoute. Puis, la quantité de microcline dissoute est calculée à partir de la concentration en potassium. La quantité d'albite dissoute n'a pas pu être calculée par manque de données sur la concentration en Na dans le fluide.

La masse totale de minéraux dissous (microcline + chamosite + laumontite) intégrée sur l'ensemble de l'expérience est de 60.18 mg (32.96 mg de chamosite + 21.29 mg de laumontite + 5.93 mg de microcline), ce qui correspond à un volume de roche dissous V_d de 22.13 mm³. On rappelle que la quantité d'albite dissoute n'est pas calculée et que par conséquent, la masse totale de minéraux dissous est sous-estimée. La masse totale des produits de réaction (kaolinite + quartz + ankérite) est calculée en attribuant tout l'aluminium manquant à la kaolinite, puis le silicium au quartz et enfin le fer à l'ankérite. La masse totale de minéraux précipités est évaluée à 76.92 mg (39.4 mg de kaolinite + 1.51 mg de quartz + 36.01 mg d'ankérite) soit un volume précipité V_p de 27.17 mm³. La valeur de V_p peut varier de 21.82 à 27.17 mm³ en fonction des hypothèses, c.à.d. selon si l'on considère le fer retenu sous forme d'ankérite, de sidérite ou en substitution de l'aluminium dans la kaolinite. La variation du volume total de roche est donc $-0.31 \text{ mm}^3 \leq \Delta V = V_p - V_d \leq 5.04 \text{ mm}^3$. La variation de volume ΔV permet de déterminer la porosité finale ϕ_f à partir de la porosité initiale ϕ_0 selon l'équation suivante :

$$\phi_f = \phi_0 - \frac{\Delta V}{V_T} \quad (11.4)$$

avec V_T le volume totale de l'échantillon (soit 1.14 cm³).

La porosité finale, calculée pour $\Delta V = 5.04 \text{ mm}^3$, est de 10.46% (soit une diminution de porosité de 0.44% liée à la dissolution des minéraux pré-cités et une augmentation de porosité de 2.38% suite à la précipitation de kaolinite, quartz et ankérite). La porosité finale, calculée pour $\Delta V = -0.31 \text{ mm}^3$, est de 10.93%. La variation de porosité de l'échantillon est donc quasiment nulle ou négative en fonction des minéraux estimés. Par la suite, nous allons considérer que le fer est retenu dans le système sous forme d'ankérite uniquement (cette hypothèse ne changeant pas la forme des variations mais peut influencer la quantité totale). Cette conjoncture a été adoptée en s'appuyant sur les observations de Kirste et al. (2004) et Watson et al. (2004b). Les figures 11.13 et 11.14 permettent d'étudier en détail cette variation de porosité et d'en discuter son origine au cours de l'expérience.

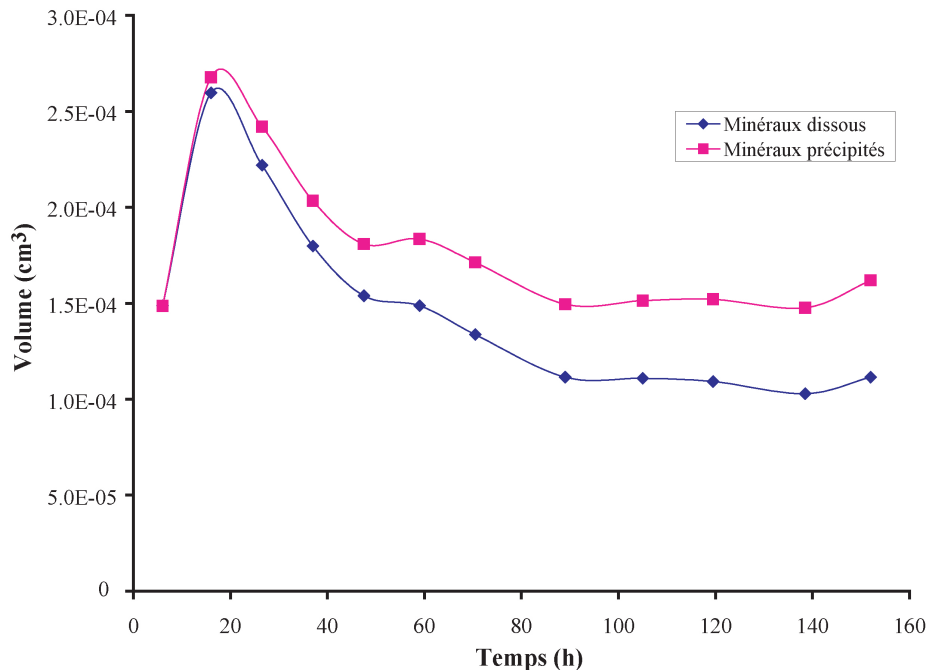


FIG. 11.13 – Variation au cours du temps de la quantité totale de minéraux dissous (chamosite+microcline+laumontite) et précipités (kaolinite+ankérite+quartz).

On observe que la quantité de minéraux dissous et précipité diminue au cours du temps mais que la quantité de minéraux précipités est toujours supérieure à celle de minéraux dissous. De plus la quantité de minéraux précipités augmente vis à vis de la quantité de minéraux dissous pendant l'expérience. Ceci induit que la porosité décroît de plus en plus rapidement comme il est possible de l'observer sur la figure 11.14. De plus il est particulièrement intéressant d'observer que le rapport : quantité de minéraux précipités/quantité de minéraux dissous ; augmente de plus en plus pour $t > 60$ h. Or il s'agit du temps à partir duquel les concentrations dans l'effluent semblent atteindre un plateau après avoir diminués, fortement pour certaines, de $t = 0$ à $t = 60$ h. Il est donc possible d'en conclure que le rendement de la quantité de minéraux précipité par rapport aux minéraux dissous est de plus en plus élevé (en d'autres termes une plus grande quantité de minéraux est précipité pour une même quantité de minéraux dissous).

Par ailleurs, la figure 11.15 permet de constater que l'ankérite précipiterait d'avantage en début d'expérience ce qui est en accord avec les variations de la quantité de CO_2 mesurée dans l'effluent. Il faut néanmoins noter que les concentrations en CO_2 dans le fluide sont plus importantes que la quantité d'ankérite précipitée. Ceci témoigne peut être d'une précipitation de calcite importante au sein de l'échantillon en plus de l'ankérite comme l'indique l'équation 11.2. La précipitation de bicarbonate de sodium peut également être envisagée comme l'indique l'équation 11.1 mais n'est pas mesurée.

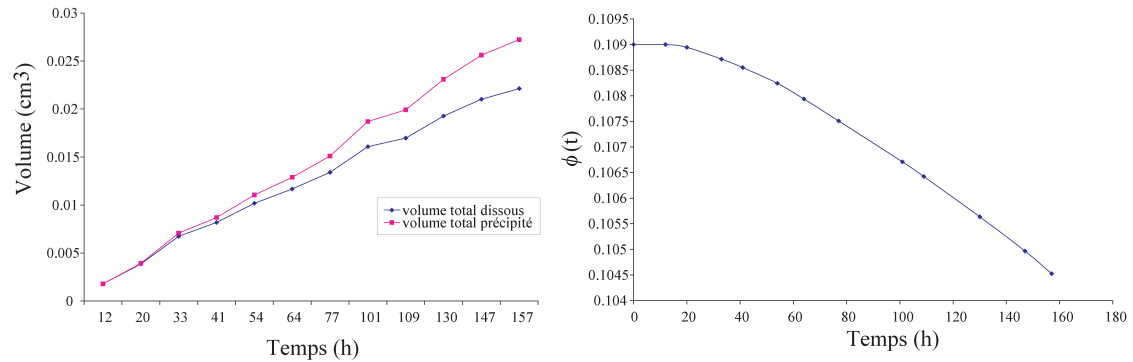


FIG. 11.14 – **A gauche** : Évolution des volumes de minéraux dissous et précipités au cours du temps. Les valeurs représentées sur le graphique sont des valeurs cumulées à chaque pas de temps. **A droite** : Variation de la porosité totale de l'échantillon au cours de l'expérience de percolation.

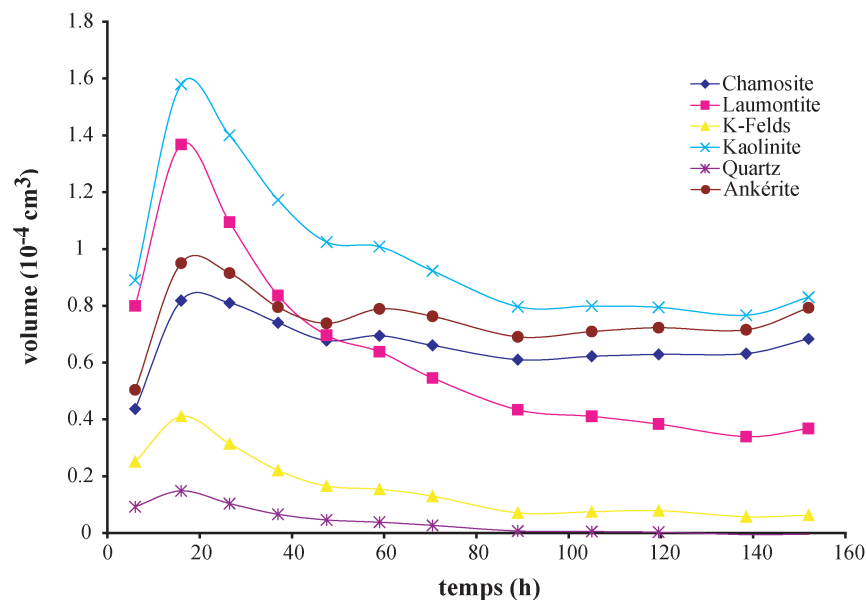


FIG. 11.15 – Évolution des volumes dissous et précipités de chaque minéraux au cours du temps. On rappelle que les minéraux dissous sont le microcline, la laumontite et la chamosite ; les minéraux précipités étant l'ankérite, la kaolinite et le quartz.

11.5.2 Propriétés hydrodynamiques/Mécanismes réactionnels

La figure 11.16 présente l'évolution de la perméabilité de l'échantillon KAT2 lors de l'expérience de percolation. La perméabilité décroît fortement au cours du temps, passant d'une perméabilité initiale de 1.48 mDa à une perméabilité finale de 0.094 mDa, soit une diminution d'un facteur 15. Cette évolution semble au premier abord contradictoire avec la variation de porosité (que l'on rappelle être faible). Plusieurs hypothèses explicatives peuvent être avancées :

- la proximité du seuil de percolation peut expliquer la chute brutale de la per-

méabilité,

- la précipitation de minéraux “fibreux” ou poreux de faible perméabilité (par exemple des argiles) peut pénaliser l’écoulement.

Néanmoins une certaine corrélation semble exister entre la variation de perméabilité et les résultats chimiques présentés sur la figure 11.7. En effet, la perméabilité décroît fortement jusqu’à $t \approx 60$ min puis semble tendre vers une valeur d’équilibre, tout comme les concentrations en éléments composant l’effluent. Dans la suite de cette section, nous proposons quelques explications d’une telle variation par l’étude détaillée des processus microscopiques, avec un accent particulier sur le rôle des hétérogénéités de la roche.

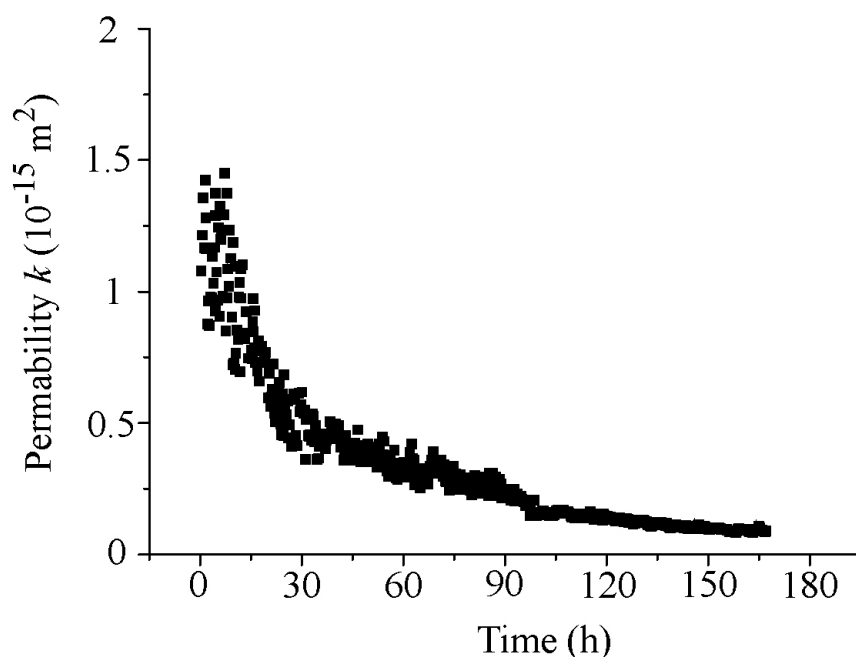


FIG. 11.16 – Évolution de la perméabilité de l’échantillon au cours de la percolation.

Le processus principal de réaction qui se développe au sein de l’échantillon semble suivre un modèle de dissolution-reprécipitation à l’interface ; l’élément précipité étant principalement de la kaolinite. La figure 11.17 permet de comprendre ce mécanisme. Le fluide acide injecté attaque les minéraux sur son chemin d’écoulement. Il a été démontré dans la section précédente que l’albite, la laumontite, la chamosite ainsi que le microcline étaient prioritairement dissous. La dissolution localisée en bordure des grains et dans les clivages de la laumontite tamponne ponctuellement le pH et engendre la précipitation de kaolinite, de quartz et probablement de carbonates. La formation de tels minéraux à la surface de ceux préalablement dissous affecte l’accessibilité aux surfaces réactives.

Les conséquences sont donc que le taux de dissolution des minéraux initialement présents dans l’échantillon diminue au cours du temps ce qui provoque une diminution des concentrations en éléments dissous dans l’effluent.

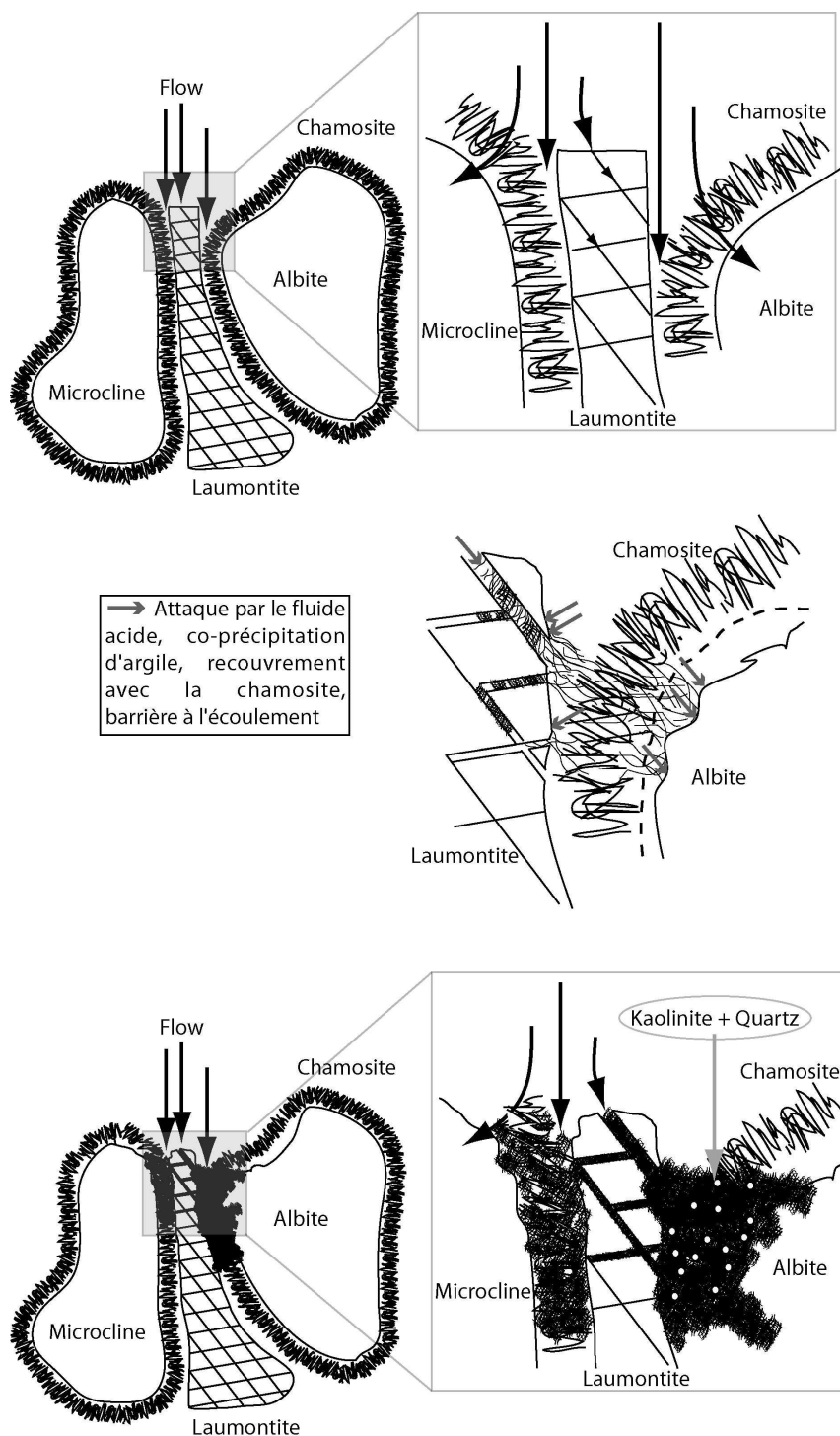


FIG. 11.17 – Schéma explicatif des processus réactionnels au cours de l'expérience de percolation. **En haut** : Schéma d'une zone représentative de l'échantillon KAT2 avant l'expérience. **En bas** : Schéma de la même zone après expérience. La dissolution de l'albite, de la laumontite du microcline et de la chamosite a engendré la précipitation de kaolinite et de quartz et peut être localement de certains carbonates. **Au milieu** : Schéma précisant le mécanisme se déroulant pendant l'expérience.

Le transport des éléments réactifs devient alors limité par la diffusion au sein de la phase argileuse. Connaissant la structure peu perméable des argiles, une forte précipitation de ce minéral au sein de l'échantillon a des répercussions très importantes sur la variation de la perméabilité macroscopique. De ce fait, la précipitation de plus en plus importante de kaolinite (comme schématisé sur la figure 11.17) engendre une diminution importante de la perméabilité. De plus, les argiles étant des minéraux en feuillets avec une texture peu compacte (voir par exemple figure 11.10) occupent un volume moins important que le grain massif initialement présent. La porosité globale de l'échantillon n'est donc que très peu affectée par la précipitation de kaolinite, voir même augmentée localement.

Pourtant la perméabilité finale de l'échantillon n'empêche pas totalement l'écoulement du fluide. Elle semble même se stabiliser et tendre vers une valeur limite d'environ 0.08 mDa. Ce phénomène peut s'expliquer par le passage d'un système contrôlé par la cinétique à celui contrôlé par le transport. En effet, suite à la précipitation d'argile dans les chemins d'écoulements, le rayon hydraulique a fortement diminué augmentant la vitesse locale. Ces modifications provoquent une augmentation du nombre de Da . Or à forts nombres de Da , des hétérogénéités d'écoulements se forment très régulièrement (cf. section 4.1 et chapitre 8). Dans le cadre de nos expériences sur les échantillons de Katnook, la formation de chemins d'écoulements permet de tamponner la diminution de perméabilité liée à la précipitation de kaolinite. Cependant, des études complémentaires doivent être menées afin de confirmer cette hypothèse.

11.6 Conclusion

Dans ce chapitre, des expériences de percolation réactive d'un fluide chargé en CO_2 à travers des échantillons de grès à zéolites de Katnook ont été présentées. Ces expériences ont été réalisées dans des conditions de température, pression et compositions chimiques du fluide similaires à celles du réservoir. Ces expériences permettent d'apporter de nouvelles données sur les mécanismes réactionnels entre une saumure saturée en CO_2 et une roche hétérogène telle que les grès de Pretty Hill.

Ces expériences ont montré que les minéraux composant le réservoir de Katnook réagissaient fortement en présence de CO_2 . Les feldspaths potassique et sodique présents initialement dans la roche sont dissous ainsi que la chamosite et la laumontite qui composent le ciment de ces grès. Suite à la dissolution de ces minéraux, d'autres sont créés, notamment du quartz et de la kaolinite. La précipitation d'une phase argileuse au sein de ces échantillons engendre une diminution importante de la perméabilité et limite l'accessibilité des minéraux au fluide percolant. Par ailleurs, la précipitation de carbonates est probable au sein de l'échantillon comme le montre :

- le bilan de masse qui indique clairement que du fer est retenu dans le système,
- les mesures de la quantité de CO_2 dissous dans le fluide au cours du temps,
- certaines analyses réalisées au MEB indiquant de fortes concentrations en carbone.

Néanmoins actuellement aucune mesure directe n'a pu confirmer la présence de carbonates.

Kirste et al. (2004) ont réalisé une expérience en réacteur fermé sur un échantillon provenant d'un réservoir de Katnook. Ils ont observé les mêmes réactions de dissolution et précipitation (la précipitation de carbonate a été clairement identifiée dans leur expérience). Ils ont mesuré une très faible variation de porosité mais également de perméabilité. Cependant leur expérience étant réalisée en système clos et sans agitation, ils ont constaté que les réactions, notamment de précipitation, n'avaient lieu qu'à la surface de leur échantillon. De ce fait, la perméabilité n'est que très peu altérée. Les expériences réalisées dans le cadre de cette thèse sont donc très importantes, puisqu'elles ont permis de mettre en avant une très forte variation de perméabilité lors de l'interaction avec une saumure chargée en CO_2 (diminution de plus d'un ordre de grandeur en moins de 150h). Cette diminution de perméabilité pourrait être un facteur limitant pour un stockage massif de CO_2 dans ce type de réservoir.

A contrario, il est possible que les fronts réactionnels se déplacent suite à la diminution de la perméabilité locale. Cette réorganisation peut favoriser le stockage du CO_2 sous forme minérale. En effet, le pH ayant augmenté ainsi que la concentration en cations divalent, suite à la dissolution des feldspaths, chlorites et zéolites, la saumure est donc plus facilement sursaturée par rapport aux carbonates. Ces processus ont donc des implications importantes sur le stockage. Des expériences et analyses complémentaires méritent d'être développées afin de mieux prédire l'efficacité d'un stockage du CO_2 dans ce type de réservoir.

Chapitre 12

Stockage sous forme minérale dans les péridotites

Résumé

Dans le cadre du stockage géologique du CO_2 , la séquestration sous forme minérale semble être la plus sûre. Certaines roches possèdent de forts potentiels pour le piégeage minéral. Il a été démontré au chapitre 11 que des grès composés de silicates ferromagnésien (chamosite) et d'aluminosilicates calciques (laumontite) pouvaient avoir des potentiels de carbonatations intéressants. Les réservoirs de ce type sont cependant rares et mal distribués à la surface du globe.

Les roches dites ultra-basiques possèdent théoriquement un très fort pouvoir de carbonatation. Cependant, l'efficacité et la durabilité d'un tel stockage doit être étudié en détail afin de déterminer, comme pour les réservoirs gréseux, si les couplages réactionnels (dissolution-précipitation) n'engendrent pas des modifications irréversibles et dramatiques sur les propriétés hydrodynamiques.

À cet effet, nous avons réalisé des expériences de percolation d'une saumure chargée en CO_2 à travers des échantillons de dunite frittés. Les expériences ont été réalisées à $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 120\text{ bar}$ et $P_{\text{CO}_2} = 110\text{ bar}$ c.à.d. dans les conditions réalistes de stockage *in situ*. Les échantillons sont des frittés réalisés à partir de grains calibrés issus de la dunite de San Carlos. La composition minéralogique, en pourcentage massique, de ces échantillons est 97% d'olivine, 2% de diopside et 1% de spinelle.

Ces expériences réalisées dans le dispositif ICARE-MicroLab ont permis de suivre en continu les variations de perméabilité au cours des réactions de dissolution et précipitation. Ces expériences ont mis en évidence la capacité importante de carbonatation de l'olivine et du diopside. Néanmoins, une approche micro-nano-échelle par MET a indiqué le rôle primordial du renouvellement local du réactif ainsi que les hétérogénéités de structures.

En effet, la précipitation de magnésite associée à des Mg-TOT-phylosilicates et cristaux de sidérite est localisée dans des zones à faibles écoulements (dead-end). *A contrario*, le fer est retenu sous forme de magnétite au niveau de la surface des grains dissous c.à.d. dans des zones de forts écoulements. De même, dans ces zones, on observe la formation de couches de silice amorphe limitant la dissolution des grains d'olivine.

L'ensemble de ces réactions (dissolution et précipitation) engendre une diminution de la porosité. Néanmoins, la perméabilité globale de l'échantillon augmente. Ceci s'explique par la précipitation des carbonates hors des chemins d'écoulement. Ce processus permet d'envisager le stockage du CO₂ *via* la précipitation de carbonates dans des roches ultra-basiques sans altérer les propriétés hydrodynamiques du réservoir. De tels résultats permettent d'envisager de façon durable l'injection de CO₂ dans ce type de roche.

De plus ces expériences ont permis d'apporter de nouvelles informations sur la corrélation : débit d'injection/taux de carbonatation. En effet, ces expériences ont montré que l'injection de CO₂ à des débits relativement faibles permettait d'augmenter le taux de carbonatation tout en gardant une perméabilité élevée.

Néanmoins, ces expériences étant réalisées sur des frittés de dunite et non des échantillons naturels, une plus grande surface réactive était disponible ainsi qu'une perméabilité initiale plus importante. De ce fait, ces résultats sont sans doute surestimés.

Experimental Study of Carbon Sequestration Reactions Controlled by the Percolation of CO₂-Rich Brine through Peridotites

M. ANDREANI,^{*,†} L. LUQUOT,[†]
P. GOUZE,[†] M. GODARD,[†] E. HOISÉ,[‡]
AND B. GIBERT[†]

Géosciences, UMR 5243, Université Montpellier 2, CNRS,
34095 Montpellier, France, and Laboratoire de Géologie,
Ecole Normale Supérieure, 75231 Paris, France

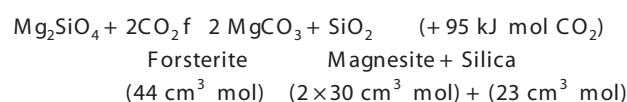
Received July 3, 2008. Revised manuscript received
November 10, 2008. Accepted November 11, 2008.

Carbonation of ultramafic rocks in geological reservoirs is, in theory, the most efficient way to trap CO₂ irreversibly; however, possible feedback effects between carbonation reactions and changes in the reservoir permeability must be considered to realistically assess the efficiency and sustainability of this process. We investigated changes in the hydrodynamic properties of sintered dunite samples by means of percolation experiments, under conditions analogous to that of in situ carbonation. Our results show that carbonation efficiency is controlled by the local renewal of the reactants and the heterogeneity of the pore structure. Preferential flow zones are characterized by the formation of magnetite and of a silica-rich layer at the olivine surfaces, which eventually inhibits olivine dissolution. Conversely, sustainable olivine dissolution together with coprecipitation of magnesite, siderite, and minor Mg-TOT-phyllsilicates, occur in reduced-flow zones. Thus carbonate precipitation only decreases porosity in zones where diffusion-controlled transport is dominant. Consequently, while high flow rates will decrease the carbonation efficiency of the reservoir and low flow rates may reduce the permeability irreversibly close to the injection point, moderate injection rates will ensure a partial carbonation of the rock and maintain the reservoir permeability.

Introduction

In situ CO₂ sequestration is highly recommended as an effective means of significantly decreasing CO₂ concentration in the atmosphere. This method consists of injecting (supercritical) CO₂ directly into underground geological formations where it can be retained by hydrodynamic trapping, through dissolution in brines or by carbonation, i.e., transformation to carbonates. The latter represents a method of sequestering CO₂ in a lasting manner because carbonates are stable over geological time periods (1, 2). In situ carbonation requires the concomitant dissolution of Mg, Ca, and Fe-rich silicates (3, 4). Sedimentary rocks, with the exception of zeolite-rich layers, contain little Mg, Ca, and

Fe-rich silicates in contrast to basaltic and ultramafic rocks (peridotites, serpentinites). Ultramafic rocks comprise mainly olivine and pyroxene; they contain 40–50 weight % MgO (CaO + FeO) and have the highest potential for carbonation (4). Ultramafic bodies are abundant worldwide, on land as greenstone belts and ophiolites, and on the ocean floor at slow-spreading ridges (e.g., Atlantic Ocean). They represent a huge CO₂ potential sink capacity through exothermic alteration reactions, similar to those occurring in natural media (e.g., Figure 1), that could be triggered by industrial injection at depth (5–7). For example, the carbonation of olivine (forsterite) can be written:



Yet, until now, research has focused mainly on industrial ex situ applications (8, 9), measuring the kinetics of the dissolution/carbonation reaction as a function of P_{CO₂} (10–12) and evaluating optimal conditions for ex situ olivine carbonation (9, 13). Experimental studies mainly used batch reactor methods, i.e., olivine grains immersed in controlled water compositions at a given pressure, temperature, and CO₂ partial pressure (P_{CO₂}). Results indicate that up to 50% carbonation can be achieved in less than an hour under optimum conditions, i.e., in saline bicarbonate-rich solutions with P_{CO₂} ranging from 11.5 to 19 MPa, and temperature (T) between 155 and 185 °C (9, 14). Yet, the required thermal activation and inherent production of silica-rich wastes strongly limit the industrial value of ex situ carbonation.

Alternatively, in situ carbonation in large ultramafic aquifers (e.g., Oman ophiolite (15), Italian Alps (16)) or ultramafic-hosted seafloor hydrothermal systems (17) is potentially a valuable strategy. Predicting the efficiency and sustainability of the process is, however, a critical issue for

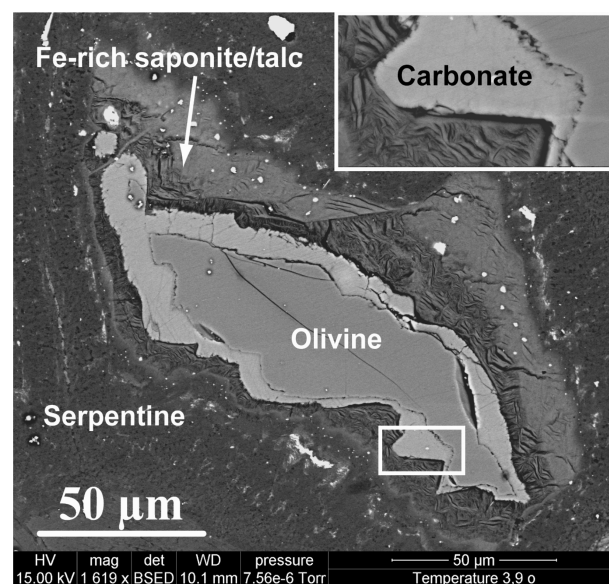


FIGURE 1. Natural carbonation of olivine in a sample from Atlantis Massif, 30°N Mid-Atlantic ridge (IODP Expedition 304). Mg-rich calcite replaces olivine after a partial serpentinization stage. Ca-CO₂-enriched fluid percolates via the more permeable olivine-serpentine interface. Olivine carbonation is accompanied by the formation of mixed saponite/talc localized in a reaction corona that fixes part of the excess Si, Mg, and Fe resulting from carbonation.

* Corresponding author now at: Laboratoire des Sciences de la Terre, UMR5570 CNRS-ENS-UCB Lyon1, 69622 Villeurbanne, France; e-mail: muriel.andreani@univ-lyon1.fr; phone: +33 (0)4 72 44 62 40.

[†] Géosciences, UMR 5243, Université Montpellier 2, CNRS.

[‡] Laboratoire de Géologie, Ecole Normale Supérieure.

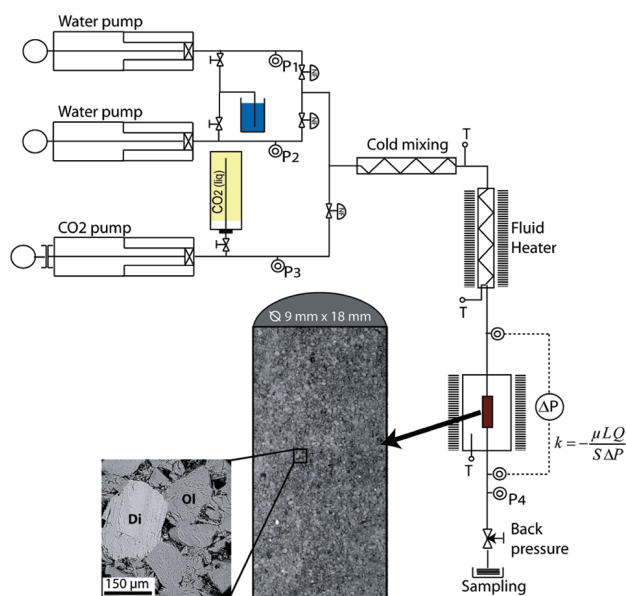


FIGURE 2. Schematic diagram of the experimental percolation bench. A SEM image of a longitudinal section of a sintered ground dunite sample is given with a zoom on grain texture (Ol) olivine; Di) diopside).

the success of in situ carbonation in ultramafic reservoirs. It relies not only on the thermodynamic conditions of chemical reactions but also on their feedback effects on the reactive surface area that controls mass transfers locally, and on the reservoir porosity and permeability. This is particularly relevant for olivine carbonation since the volume increase can theoretically reach 88% (see reaction 1). Yet, the fundamental parameters characterizing the dynamics of in situ reactions of CO₂-enriched waters in ultramafic rocks are still poorly known, and we can only speculate on the added value of the method for storing large volumes of CO₂.

We investigate here the relations between rock heterogeneity, fluid flow, and chemical reactions by performing flow-through percolation experiments on sintered dunite samples under conditions previously identified as optimum for carbonation (9). The progress of reactions and feedback effects on porosity and permeability are assessed by repeated analyses of the effluent fluids and continuous recording of the pressure drop in the sample. Mass transfers and reaction mechanisms at the water-mineral interfaces are characterized down to the nanometer-scale by EDS-TEM (energy-dispersive spectrometry under transmission electron microscope). These results are then used to investigate the coupled effect of structural heterogeneities and injection rate on carbonation reaction efficiency.

Experimental Methods

Two identical experiments were conducted using an experimental percolation bench (Figure 2), which allows reproducing conditions analogous to that of in situ CO₂ sequestration. Both experiments consisted in injecting CO₂-enriched water at constant flow rate through cylindrical sample cores of 9 mm diameter (D) and 18 mm length (L). They were carried out at total pressure P = 12 MPa, temperature T = 160 °C, and CO₂ partial pressure P_{CO₂} = 11 MPa. Sample confining pressure (radial and axial) was 110% of the total injection pressure.

The CO₂-enriched water was made up using deionized water enriched with 1 M NaCl and 0.6 M NaHCO₃. Before mixing with CO₂, the pH value was 8.2, which corresponds to the average of natural waters hosted by ultramafic

formations (16). After mixing with CO₂, the pH value, calculated using the geochemical code CHESSE (18), dropped to 6.7.

The Si, Mg, Ca, and Fe concentrations of inlet and outlet waters, as well as that of deionized rinsing waters, were analyzed using electrophoresis and inductively coupled plasma-atomic emission spectrophotometry (ICP-AES). The inlet and deionized rinsing waters were depleted in Si, Mg, and Ca: they had concentrations below the detection limits. In contrast, outlet waters had concentrations more than 1 order of magnitude above the detection limit, indicating the strong contribution from the reactions occurring within the samples.

Changes in sample permeability $k(t)$ were derived from the pressure drop $\Delta P(t)$ between the inlet and the outlet points of the sample according to Darcy's law, which stipulates that, for laminar flow, permeability (in m²) scales linearly with the ratio of the volumetric flow rate Q (in m³·s⁻¹) over the pressure difference ΔP (in Pa): $k = \frac{\mu L Q}{S \Delta P}$ where L is the length of the sample (in m) in the flow direction, S is the cross-sectional area of the sample (in m²), and μ is the dynamic viscosity of the water (in Pa·s).

CO₂-enriched water was injected at constant flow rate $Q = 0.6$ mL/min through a sintered ground dunite from the San Carlos Mine (Arizona) (Figure 2). The composition of the dunite, expressed in weight %, was 97% olivine, 2% diopside, and 1% spinel (chromite). The mean grain size was 80 μm. The chemical composition of each mineral phase was determined by electron microprobe analyses: Mg_{1.79}Fe_{0.2}Ni_{0.01}SiO₄ for olivine, Ca_{0.4}Mg_{0.5}Fe_{0.05}Al_{0.1}Si_{0.95}O₃ for diopside, and Mg_{0.7}Cr_{0.93}Fe_{0.37}AlO₄ for spinel. Before injecting the CO₂-enriched water, the sample porosity (measured by standard triple weight method) and permeability were 0.17 (0.005 and 20.0 (0.006 × 10⁻¹⁵ m², respectively. After each experimental run, detailed characterization of the sample and reactive interfaces was performed at the micrometer- to nanometer-scale using scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscope techniques. SEM was performed under high vacuum mode with a FEI Quanta 200 instrument equipped with a field emission gun and a dispersive X-ray system. TEM characterization with selected-area diffraction patterns and EDS nanoanalyses were performed with a JEOL 2000fx using 200 kV accelerating voltage, equipped with a Tracor Northern 5520 EDS-TEM for analyzing major elements on ca. 30-nm-diameter spots in xed-beam mode.

Results and Discussion

The two experiments led to similar changes in permeability (Figure 3A) and outlet water chemistry. For clarity, the chemical results are illustrated only for the longest experiment (experiment #2, Figure 3B). After a short transitional period, corresponding to setting up a dispersion-induced chemical gradient in the inlet water, the permeability reached a stationary regime ($k(t) = 0.0034$ m²·s⁻¹). At the same time, Si, Mg, and Ca were steadily released from the system, indicating a continuous dissolution of both olivine and diopside. All these major elements showed an almost linear decrease in concentration with time. The outlet water composition was highly enriched in Si compared to that expected from the stoichiometric dissolution of the olivine-diopside assemblage, indicating either incongruent dissolution or precipitation of Mg- Ca-rich phase(s) in the sample. A similar excess of Si in water was observed during olivine dissolution in batch reactor experiments reported by ref 19 for pH > 9 in CO₂-free waters at 25 °C, and by ref 12 for pH > 5- 6 in CO₂-enriched water at 90- 150 °C. These authors (op. cit.) observed the formation of an Mg-rich layer on olivine grain surfaces, thus providing evidence of incongruent dissolution. In contrast, we did not observe any Mg-rich

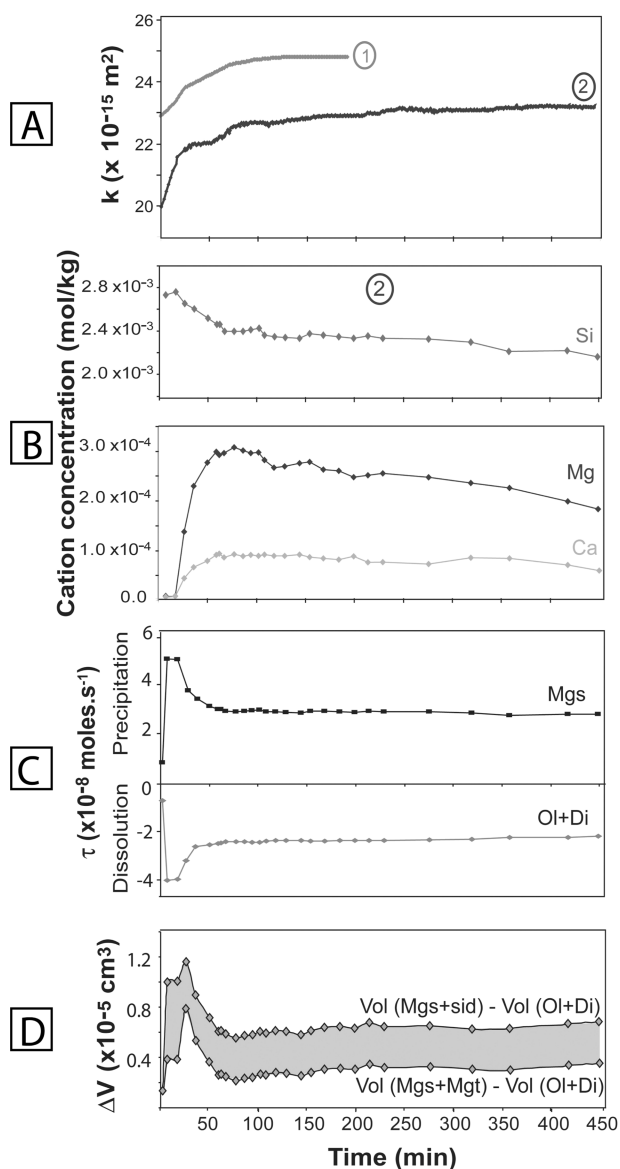


FIGURE 3. Experimental results. (A) Permeability k is given for the two reproducible experiments (1) and (2); the other data refer to the longer duration experiment (2) with 450 min run time. (B) The elemental concentration curves show the variation of Si, Mg, and Ca in the outlet fluid as a function of time. (C) The effective rate, τ , of the dissolution or precipitation reaction is calculated from mass balance. (D) ΔV is the total rock volume variation (volume of mineral precipitated minus volume of minerals dissolved) over the experiment; it is always positive. The shaded area indicates the possible ΔV range depending on the eventual distribution of Fe in the two types of Fe-rich products (Mgt) magnetite or sid) siderite. Ol) olivine; Di) diopside; Mgs) magnesite.

coatings in our reacted flow-through cores; instead, we identified two types of alteration features.

The first type of alteration feature was the alignment of neoformed nanograins (up to 50 nm diameter) of magnetite (Fe_3O_4) (minor siderite (FeCO_3), parallel to dissolving olivine surfaces (Figure 4A and B). The Fe-rich nanograins were always separated from the olivine surface by a Si-rich amorphous material, indicating a dissolution mechanism that preferentially released Mg into the water. Measurements of magnetic properties carried out on sample #2 showed a modification of magnetic susceptibility and magnetization, with initial values of 1.551×10^{-5} Si and 6.721×10^{-3} A/m, respectively, increasing to 1.044×10^{-4} Si and 8.886×10^{-2} A/m after the experiment, indicating the neoformation of

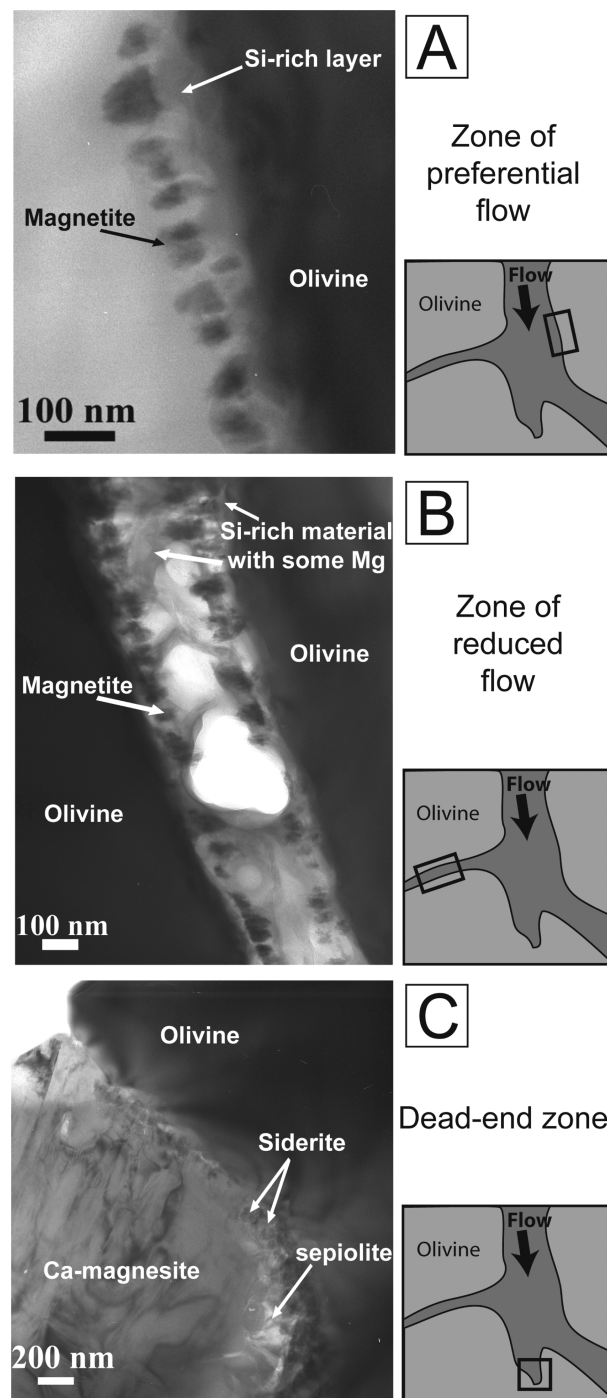


FIGURE 4. TEM images of the main reaction textures (A–C) observed in the samples after the experiment. For each reaction texture, a sketch diagram shows the main type of hydrodynamic zone in which the texture is observed and the corresponding reactants and products identified. This illustrates the variability of transport-reaction processes controlled by the structural heterogeneity of the sample.

magnetite. The oxidation of $\text{Fe(II)}_{\text{olivine}}$ to $\text{Fe(III)}_{\text{magnetite}}$ has important implications for the production of secondary gas during carbonation process, since it is usually accompanied by a reduction of H_2O to molecular H_2 (hydrocarbons in CO_2 -rich natural systems (e.g., 20, 21).

The second alteration feature was the local growth of large Ca-enriched magnesite grains (mean structural formula $\text{Mg}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CO}_3$, with Ca ranging from 0.09 to 0.12) on the surface of dissolving olivine grains (Figure 4C). Magnesite and olivine were separated by a nanometer-scale porous

zone partly filled with nanograins of siderite and a poorly crystallized TOT-type phyllosilicate. This phyllosilicate has a highly hydrated structure, evidenced by its rapid destabilization under the electron beam, and a stoichiometry that is close to that of talc. It is probably sepiolite, $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, a phyllosilicate that is stable under our experimental conditions ($T < 200^\circ\text{C}$).

Knowing the mode and the composition of the initial and product minerals, the progress of the reaction was determined by mass balance between the outlet and inlet water compositions. Because the amount of silica retained in sepiolite is negligible, Si release was used as a proxy for primary mineral dissolution. Assuming the magnesite composition to be constant, the mass and reaction rate of the dissolved and precipitated minerals were calculated using the Si, Fe, Ca, and Mg breakthrough curves (Figure 3B). The effective reaction rates ($\text{in mol} \cdot \text{s}^{-1}$), i.e., the dissolution rate of the primary reactants (here, olivine + diopside) and the precipitation rate of the main reaction product, magnesite, are illustrated in Figure 3C. The respective production of siderite and magnetite could not be estimated because both phases affect only the Fe budget. The total mass of dissolved phases (olivine + diopside) integrated over the whole experiment was 75.2 mg (48.3 mg olivine + 26.9 mg diopside) and corresponded to a rock volume V_d of 22.5 mm^3 . The total mass of reaction products was 67 mg of magnesite (24.4 mm^3), plus 10.2 mg (magnetite only) to 15.3 mg (siderite only) of Fe-products. This corresponds to a precipitated volume V_p ranging from 26.4 to 28.3 mm^3 , respectively.

Variations in the total rock volume $V(t)$, $V_p - V_d$ and porosity changes $\phi(t)$ are related by:

$$\phi(t) - \phi(0) = - \frac{1}{V_{\text{tot}}} \int_0^t V(t) dt \quad (1)$$

As illustrated in Figure 3D, $V(t)$ is > 0 indicating that porosity decreased during the whole experiment.

The beginning of the experiment was marked by the strongest decrease in porosity, corresponding to the maximum rates of dissolution and precipitation. The inlet water composition and flow rate were constant; therefore variations of olivine and diopside dissolution rates were controlled only by the area of accessible reactive surfaces. At $t < 200$ min, the maximum dissolution (Figure 3C) corresponded to the preferential dissolution of the small mineral fragments ($L < 5 \mu\text{m}$) produced during sintering. The development of large reactive surfaces due to grain cracking along the natural cleavage planes of diopside during sintering may explain the unexpectedly high reactivity of this mineral (more than 1/3 of the initial diopside was dissolved during the experiment). It may have favored also the localization of the main flow paths along diopside grains. The dissolution maximum led to a peak in water supersaturation that can explain the corresponding maximum in precipitation rate (Figure 3C), indicating a critical control of dissolution rate on precipitation rate.

Once the smallest fragments were removed, at $t > 200$ min, porosity change reached a quasi-stationary regime corresponding to the homogeneous dissolution of the grains. We observed a small decrease of the dissolution rate of olivine and diopside that was attributed to the reduction of the reactive surface areas resulting from the grain volume reduction and/or the decrease of the accessible reactive surface areas due to precipitation and coating.

Finally, we noted a significant increase of permeability even though porosity decreased. In the next section, the origin of this nonstandard behavior is enlightened from a detailed analysis of the chemical processes and mass transfers at microscopic scale.

Microscopic Chemical Processes and Heterogeneity. The well aligned magnetite +/- siderite grains probably represent

the initial dissolution surface of olivine (Figure 4). At the end of the experiment, olivine displayed an irregular surface associated with an amorphous Si-rich layer 30–70 nm thick displaying a sharp contact with the underlying unaltered olivine surface. Béarat et al. (22) recently reported the formation of an ~40 nm thick Si-rich layer, characterized by an abrupt contact with olivine, during batch-reactor dissolution experiments under similar P-T- P_{CO_2} conditions. The origin and properties of such Si-rich layers at the surface of dissolving silicate minerals are still a matter of debate. Si-rich layers are usually interpreted as the result of electrophilic reactions at the olivine surface, leading first to the formation of $>\text{Si}-\text{OH}$ surface groups associated with a preferential release of Mg^{2+} , which is then exchanged with 2H^+ in solution. This interdiffusion model implies incongruent dissolution during which the Si-rich leached layer becomes structurally stabilized by condensation or polymerization of the silanol groups via $>\text{Si}-\text{O}-\text{Si}<$ bonding onto a gel layer at the mineral surface (23). Recent investigations (24) of feldspar dissolution propose an alternative interfacial dissolution-precipitation model in which the stoichiometric dissolution of the mineral is followed immediately by the precipitation of a hydrated silica gel at the water-mineral interface. In both cases, once the gel is formed, it must be permeable to allow transport of ions and water by diffusion toward and away from the reactive interface, so as to maintain the reaction. BET measurements of the effective surface area (25) and numerical modeling (22) indicate that the gel layer can be regarded as a zone with continuous permeable regions through which the effective diffusion rate will depend on the gel porosity and tortuosity. The development of a diffusion-limited Si-rich layer, which progressively advances through the core and possibly radially around grains, will affect the transport of the reactants and reduce the fluid accessibility to the reactive surfaces, thus decreasing the effective dissolution rate of olivine (Figure 3C). In addition, condensation or polymerization due to $>\text{Si}-\text{O}-\text{Si}<$ bonding is expected to induce a progressive densification of the structure of the Si-rich layer with time, which will inhibit transport through this layer. In natural systems, this surface passivation will contribute to a downstream shift of the main reaction front to zones rich in fresh olivine surfaces. While this process ensures spatial extension of the reaction, complete carbonation of the rock will necessarily be limited.

Texture and chemical analyses indicated a strong chemical heterogeneity of the reactive interfaces within the same sample, in zones sometimes separated by only a few micrometers. Carbonate precipitation is favored in domains of reduced water flow, such as dead-end zones, where chemical gradients are small and thus facilitate local cation supersaturation (Figure 4C), higher pH, and more reducing conditions. Reduced flow zones are characterized by the growth of magnesite, +/- siderite and sepiolite, at the expense of olivine (Figure 4C) by dissolution-precipitation processes similar to those observed in natural samples (Figure 1). Carbonate grains nucleate on olivine surfaces and their growth is fed by both local (i.e., adjacent olivine dissolution) and distant sources since the magnesite always contains some Ca (produced elsewhere by diopside dissolution). In contrast, strong local chemical gradients develop at the mineral/water interface in zones of preferential flow, thus favoring total leaching of Mg (Figure 4A), except for negligible Mg retained within the Si-rich layer in narrower interstices (Figure 4B). In addition, precipitation of magnetite in high water flow zones (Figure 4A), as opposed to siderite precipitation in more confined zones (Figure 4C), implies that Fe oxidation is favored by water renewal and that redox gradients exist at the sample scale.

Traces of Al were detected by EDS-TEM at the olivine-magnesite interface, thus providing evidence that this

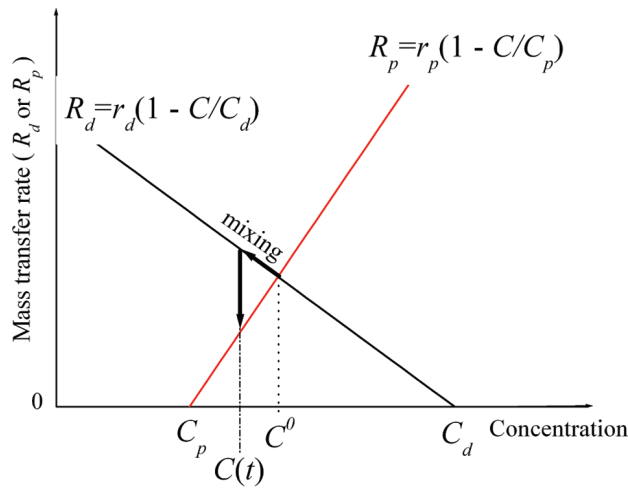


FIGURE 5. Mass transfers associated with olivine dissolution and magnesite precipitation (here assumed to be linear; $n = 1$) versus Mg concentration in the vicinity of the reaction zone. Hydrodynamic mixing of the dissolution effluent with the bulk water (with low or zero Mg concentration) will lead to dilution and thus decrease the local efficiency of the olivine-to-magnesite transformation.

interface remained accessible to water and reactants during the experiment. This implies that precipitation of the siderite-sepiolite assemblage does not inhibit olivine dissolution, although mass transfers were probably mostly diffusive in these zones. On the contrary, the formation of the siderite-sepiolite assemblage allows maintaining the reactivity of the olivine interface and thus the sustainability of carbonation reactions. In contrast, high flow zones were marked first by high dissolution rates then the development of Si-rich passivation layers on olivine reactive surfaces. The modal and grain size distribution heterogeneities of the sample (close to the values expected in natural systems) led to the establishment of the preferential flow paths, which ensured efficient spreading of CO_2 -rich fluids throughout the whole sample. At the same time, flow heterogeneities developed thus allowing localizing the main reaction products outside of these preferential flow paths. It followed that both the permeability and the rock volume increased at the same time (Figure 3A and D). These self-organizing flow-reaction processes will ensure the sustainability of carbonation reactions in the structurally heterogeneous natural media.

Water Flow Control on Carbonation Efficiency. Let us evaluate the carbonation efficiency $\eta(p(r))$ of a microscale reaction site $p(r)$, a pore-olivine interface located at the macroscale distance r from the injection point. As long as carbon remains in excess in the fluid, $\eta(p(r))$ can be defined as the efficiency of the olivine-to-magnesite transformation:

$$\eta(p(r)) = \frac{R_p(p(r))}{R_d(p(r))} \quad (2)$$

where $R_d(p(r))$ (in $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$) is the dissolution rate of olivine (assumed here first order):

$$R_d(p(r)) = k_d \times (1 - C(p(r))/C_d) \quad (3)$$

with $C(p(r))$ the Mg concentration at site $p(r)$, k_d ($k_d > 0$) the effective dissolution kinetic coefficient and C_d the Mg concentration at-equilibrium with olivine. Similarly, $R_p(p(r))$, the precipitation rate of magnesite, is:

$$R_p(p(r)) = k_p \times (1 - C(p(r))/C_p) \quad (4)$$

with k_p ($k_p < 0$) the effective precipitation kinetic coefficient and C_p the Mg concentration at-equilibrium with magnesite. Carbonation happens when $C_p < C_d$ (Figure 5).

If no hydrodynamic mixing would occur with the bulk water (i.e., the flow in water far from reaction site $p(r)$), the concentration would be stationary, $C(p(r)) = C_0$, where C_0 is given by solving $R_d = R_p$, and the carbonation efficiency would be 1. However, carbonation requires the transport of the carbon from the bulk water to the reaction site $p(r)$ and consequently hydrodynamic mixing controls the reaction rate. It follows that carbonation efficiency is lower than 1. The Mg concentration at site $p(r)$ can be approximated by the mixing relationship:

$$C(p(r)) = R(p(r)) \times C_b(r) + (1 - R(p(r))) \times C_0 \quad (5)$$

where $C_b(r)$ is the bulk water Mg concentration at the distance r from the injection and $R(p(r))$ is the local mixing coefficient. Carbonation efficiency $\eta(p(r))$ is a function of $R(p(r))$:

$$\eta(p(r)) = k_p \times \left(1 - \frac{(R(p(r)) \times C_b(r) + (1 - R(p(r))) \times C_0)}{C_p} \right) \times \left(1 - \frac{C_0}{C_d} \right) \times \left(1 - \frac{R(p(r)) \times (C_0 - C_b(r))}{C_{\text{ref}}} \right) \quad (6)$$

where $C_{\text{ref}} = k_d \times C_p \times (C_0 - C_d) / (k_p \times C_d)$ is a constant characterizing the local geochemical system under consideration independently of the pore geometry. For smooth laminar flow, $R(p(r))$ is proportional to the local Peclet number

$$\text{Pe}(p(r)) = \frac{u(r) \times (p(r))}{d} \quad (7)$$

with d the diffusion coefficient, $(p(r))$ the distance between dissolution and precipitation locations, and $u(r)$ the average velocity in the bulk water. It follows that the local carbonation efficiency is:

$$\eta(p(r)) = 1 - \left[\left(\frac{G(p(r))}{C_{\text{ref}}} \right) \times \text{Pe}(p(r)) \times (C_0 - C_b(r)) \right] \quad (8)$$

where $G(p(r))$ is a parameter characterizing the local geometrical configuration of the mixing zone (similar to the Taylor coefficient). Equation 8 shows that the carbonation efficiency at site $p(r)$ depends on the bulk water Mg concentration $C_b(r)$. Along flow paths, the bulk water will be progressively enriched in Mg (i.e., $C_0 - C_b(r)$ decreases). Consequently, the carbonation efficiency is expected to increase with the distance r from the injection point as long as carbon is in excess in the bulk water. Conversely, equations 7 and 8 show that carbonation will be the most efficient (i.e., $\eta \rightarrow 1$) when magnesite precipitates close to the olivine dissolution zone ($\eta \rightarrow 0$) and/or in zones where diffusion-controlled transport dominates advective transport ($\text{Pe} < d$), for instance, in zones poorly connected to the main flow (Figure 4C).

At the reservoir-scale, the macroscopic CO_2 carbonation efficiency simplifies to r -dependent variables:

$$\eta(r) = 1 - [F \times u(r) \times (C_0 - C_b(r))] \quad (9)$$

with

$$F = \frac{1}{d \times C_{\text{ref}}} \times G(p(r)) \times (p(r))_{p(r)} \quad (10)$$

where $(p(r))$ denotes the averaged value of the geometrical properties of the reaction sites located at a distance r . For a macroscopically homogeneous reservoir, F can be assumed constant.

For a radial cylindrical geometry (CO_2 injection from a portion of length H in the well), the flow velocity $u(r)$ decreases with distance according to:

$$u(r) = \frac{1}{2 \times \frac{1}{\phi} \times H} \times \frac{Q_{inj}}{r} \quad (11)$$

where Q_{inj} and ϕ are the injection rate ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) and the porosity. For a given porosity and injector size H , the injection rate will determine the distance at which the optimal carbonation condition occurs (i.e., a moderate value of the Peclet number). While our experimental results show that a partial carbonation of the rock does not alter the permeability, it can be anticipated from the increase of the molar volume (see equation 1) that diffusion dominant transport in the bulk water should decrease porosity dramatically. Consequently, a very low injection rate may reduce the permeability irreversibly close to the injection point, whereas a high ϕ rate will increase the surface passivation and reduce the carbonation potential of the rock. A more quantitative evaluation of the optimal injection rate, taking into account the changes in porosity and reactive surface area, requires further long-lasting experiments at different ϕ rates.

Acknowledgments

We thank two anonymous reviewers for their constructive comments. TEM work was made possible by the National Instrument Facility for Earth Science Project. This work was funded by the French National Agency for Research (ANR).

Literature Cited

- (1) Seifritz, W. CO_2 disposal by means of silicates. *Nature* 1990, 345, 486.
- (2) Bachu, S.; Gunter, W. D.; Perkins, E. H. Aquifer disposal of CO_2 : Hydrodynamic and mineral trapping. *Energy Convers. Manage.* 1994, 35, 269–279.
- (3) Lackner, K. S.; Wendt, C. H.; Butt, D. P.; Joyce, E. L.; Sharp, D. H. Carbon Dioxide Disposal in Carbonate Minerals. *Energy* 1995, 20, 1153–1170.
- (4) Xu, T.; Apps, J. A.; Pruess, K. Numerical simulation of CO_2 disposal by the mineral trapping in deep aquifers. *Appl. Geochem.* 2004, 19, 917–936.
- (5) Berner, R. A.; Lasaga, A. C.; Garrels, R. M. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 millions years. *Am. J. Sci.* 1983, 283, 641–683.
- (6) Brady, P. V.; Gislason, S. R. Seawater weathering controls on atmospheric CO_2 and global climate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1997, 61, 965–973.
- (7) Alt, J.; Teagle, D. A. H. The uptake of carbon during alteration of oceanic crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1999, 63, 1527–1535.
- (8) Goff, F.; Lackner, K. S. Carbon Dioxide Sequestering Using Ultramafic Rocks. *Environ. Geosci.* 1998, 5, 89–101.
- (9) O'Connor, W. K.; Dahlin, D. C.; Nilsen, D. N.; Rush, G. E.; Walters, R. P.; Turner, P. C. Carbon Dioxide Sequestration by Direct Mineral Carbonation: Results from Recent Studies and Current Status. Presented at First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC, May 14–17, 2001.
- (10) Schulze, R.; Hill, M. A.; Field, R. D.; Papin, P. A.; Hanrahan, R. J.; Byler, D. D. Characterization of carbonated serpentine using XPS and TEM. *Energy Convers. Manage.* 2004, 45, 3169–3179.
- (11) Giammar, D. E.; Bruant, R. G., Jr.; Peters, C. A. Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. *Chem. Geol.* 2005, 217, 257–276.
- (12) Hanchen, M.; Prigobbe, V.; Storti, G.; Seward, T. M.; Mazzotti, M. Dissolution kinetics of forsteritic olivine at 90–150 °C including effects of the presence of CO_2 . *Geochim. Cosmochim. Acta* 2006, 70, 4403–4416.
- (13) Guthrie, G. D.; Carey, J. W.; Bergfeld, D.; Byler, D.; Chipera, S.; Ziock, H.-J. Geochemical Aspects of the Carbonation of Magnesium. Presented at First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC, May 14–17, 2001.
- (14) O'Connor, W. K.; Dahlin, D. C.; Rush, G. E.; Gederman, S. J.; Penner, L. R. Energy and economic considerations for ex-situ aqueous mineral carbonation. In *Proceedings of the 29th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems*, 2004, p 71.
- (15) Matter, J.; Kelemen, P. Enhanced Natural Carbon Sequestration in Tectonically Exposed Mantle Peridotites. *Eos Trans. AGU* 2007, (52), 1380; Fall Meet. Suppl., Abstract U43C.
- (16) Cipolli, F.; Gambarella, B.; Marini, L.; Ottonello, G.; Vetuschi Zuccolini, M. Geochemistry of high-pH waters from serpentinites of the Gruppo di Voltri (Genova, Italy) and reaction path modeling of CO_2 sequestration in serpentinites aquifers. *Appl. Geochem.* 2004, 19, 787–802.
- (17) Carpenter, T. M.; Kaszuba, J. P. In-situ Carbonation of Magnesium Silicates: an Experimental Investigation of the Sequestration Potential of Oceanic Crust. *Eos Trans. AGU* 2007, (52), 1381; Fall Meet. Suppl., Abstract U43C.
- (18) Van der Lee, J.; De Windt, L.; Lagneau, V.; Goblet, P. Presentation and application of the reactive transport code HYTEC. *Dev. Water Sci.* 2002, 47, 599–606.
- (19) Pokrovsky, O. S.; Schott, J. Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25 °C and pH from 1 to 12. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2000, 64, 3313.
- (20) Holm, N. G.; Charlou, J.-L. Initial indications of abiogenic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2001, 191, 1–8.
- (21) Sleep, N. H.; Meibom, A.; Fridriksson, Th.; Coleman, R. G.; Bird, D. K. H₂-rich fluids from serpentinization: geochemical and biotic implications. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2004, 101, 12818–12823.
- (22) Béarat, H.; McKelvy, M. J.; Chizmeshya, A. V. G.; Gormley, D.; Nunuez, R.; Carpenter, R. W.; Squires, K.; Wolf, G. H. Carbon sequestration via aqueous olivine mineral carbonation: role of passivating layer formation. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 4802–4808.
- (23) Casey, W. H.; Westrich, H. R.; Banerjee, J. F.; Ferruzzi, G.; Arnold, G. W. Leaching and reconstruction at the surfaces of dissolving chain-silicates minerals. *Nature* 1993, 366, 253–255.
- (24) Hellmann, R.; Penisson, J.-M.; Hervig, R. L.; Thomassin, J.-H.; Abrioux, M.-F. An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: evidence for interfacial dissolution-reprecipitation. *Phys. Chem. Minerals* 2003, 30, 192–197.
- (25) Casey, W. H.; Westrich, H. R.; Massis, T.; Banerjee, J. F.; Arnold, G. W. The surface of labradorite feldspar after acid hydrolysis. *Chem. Geol.* 1989, 78, 205–218.

ES8018429

Conclusions, bilan et perspectives

Le stockage du CO₂ dans des formations géologiques profondes est aujourd'hui considéré comme une solution industrielle prometteuse pour réduire les émissions de gaz à effet de serre. En particulier, le stockage du CO₂ dans des aquifères salins offre une solution adaptée à la distribution des sources d'émission sur la planète et avec un potentiel de stockage important. Cependant, la dissolution d'une partie du CO₂ dans l'eau initialement en place va perturber les équilibres chimiques et engendrer des modifications des propriétés hydrodynamiques. En effet, un tel forçage anthropique peut introduire des déséquilibres chimiques et hydrodynamiques importants pouvant induire le développement rapide d'hétérogénéités structurales conduisant à des réorganisations majeures de l'écoulement et du transport du CO₂. Des modifications des propriétés mécaniques du réservoir peuvent également être envisagées.

Peu de données existent sur les variations des propriétés d'écoulement au sein de ces réservoirs, notamment dans les conditions de température et pression *in situ*. Cette thèse s'inscrit dans cette volonté de palier au manque de données expérimentales et l'objectif principal de cette thèse était donc de développer un dispositif expérimental permettant d'étudier le couplage entre les interactions chimiques fluide-roche et les propriétés hydrodynamiques de différentes roches de réservoir.

Les expériences ont été menées sur différentes roches (carbonates, grès, péridotites, et argilites fracturées) dans des conditions de température, pression de fluide et pression de CO₂ représentatives des conditions présentes dans un site de stockage de CO₂.

Pour cela, deux dispositifs expérimentaux ont été développés au cours de cette thèse permettant d'injecter en continu des saumures chargées en CO₂ à travers des échantillons naturels sous pressions, températures et débits contrôlés (jusqu'à 200 bar - 200 °C). Un protocole expérimental et analytique spécifique a été mis en place pour cette étude. Les mesures en continu couplées aux différentes analyses des fluides et des roches permettent de suivre l'évolution du système pour différents forçages et conditions expérimentales. La perméabilité est mesurée en continu. Les variations de porosité sont calculées à la fois via le bilan de masse à partir des concentrations des différents éléments dans l'effluent (échantillonnés régulièrement et analysés par ICP-AES) mais également par l'utilisation de la microtomographie RX. L'échantillonnage des fluides a été réalisé sous pression à l'aide de micro-préleveurs développés et réalisés durant ce travail de thèse. La microtomographie RX a, quant à elle, permis d'évaluer, avant et après chaque expérience, l'interface fluide-roche des échantillons et de calculer certains paramètres physiques comme la tortuosité. Les techniques conventionnelles d'analyses (Diffraction des rayons X, MEB, MET) ont été utilisées pour caractériser les différents minéraux (dissous ou produits au cours des expériences).

Le protocole expérimental mis en place dans cette thèse permet donc le contrôle de nombreux paramètres au cours de l'expérience. Il s'agit de dispositifs innovants permettant de reproduire les conditions *in situ* de stockage et de réaliser des études d'injections de fluides chargés en CO_2 à travers une très grande variété de roches (sédimentaires, métamorphiques, naturelles, artificielles, poreuses, fracturées, ...). Des améliorations peuvent cependant être apportées à ces dispositifs afin d'avoir de meilleures précisions sur les caractéristiques des fluides injectés et récupérés en sortie d'échantillon. L'utilisation prochaine d'un spectromètre Raman permettant un suivi *in situ* des compositions en gaz dissous (CO_2 , H_2 , CH_4 , ...), permettra d'améliorer la qualité des résultats obtenus.

Les différentes expériences de percolation réalisées dans le cadre de cette thèse ont permis de mieux comprendre les processus réactionnels induits par l'injection massive de CO_2 . Notamment, nous avons pu observer que outre des différences chimiques et minérales importantes, les variations des propriétés hydrodynamiques étaient très différentes. Les principaux résultats des différentes expériences sont résumés sur la figure 12.1. L'ensemble de ces études a permis de dégager un certain nombre de nouvelles questions et de proposer des éléments de réponse à d'autres. En tout état de cause, il semble maintenant évident que les expériences de percolations réactives sont des outils incontournables pour étudier les processus en détail.

Les réservoirs calcaires

Les expériences sur les roches carbonatées ont permis de mettre en évidence une très forte réactivité chimique des minéraux accompagnée d'une importante augmentation de la porosité (cf. figure 12.1 et chapitres 8 et 9). L'expérience D1 a notamment permis d'identifier la formation de wormholes dominants lors de l'injection d'une saumure saturée en CO_2 ($P_{\text{CO}_2} \approx P$). De même au cours de l'expérience D2, la formation de wormholes ramifiés a été mise en évidence bien que cette expérience ait été conduite dans des conditions de pression partielle en CO_2 bien inférieures à D1 ($P_{\text{CO}_2} = 60$ bar). L'expérience D3 témoigne d'un phénomène de dissolution homogène qui est attendu loin du puits d'injection. L'ensemble de ces expériences sur les roches carbonatées montre la formation locale de chemins préférentiels d'écoulement et de réactions lors de l'injection d'une saumure fortement chargée en CO_2 . Ceci engendre une forte augmentation de porosité et de perméabilité notamment pour l'expérience D1, qui simule les réactions près du puits d'injection.

	Carbonate				Argile	Grès	Olivine
	D1	D2	D3	P1			
$\Delta\phi$ en %	2.05	1.31	0.57	-0.19	-	-0.44	-0.48
Δk en mDa (en %)	106 (341.9)	59 (196.6)	8 (26.7)	-53 (29.4)	110000 (57.9) (perméabilité de fracture)	-1.386 (93.6)	3.2 (16)
Minéraux dissous	calcite	calcite	calcite	calcite	calcite et quartz	feldspath, chamosite, laumontite	olivine et diopside
Minéraux précipités	-	-	-	Mg-calcite	-	kaolinite, quartz, carbonate	magnésite, Mg-TOT, phyllosilicate, sidérite et magnétite
Processus	wormhole dominant	wormhole ramifié	homogène	co-dissolution-précipitation de Mg-calcite	dissolution des carbonates arrachement des feuillets d'argile	précipitation de kaolinite sur les chemins d'écoulement	précipitation des carbonates dans les dead-end
Efficacité du stockage	stockage sous forme aqueuse accompagnée d'une forte augmentation de perméabilité près du puits d'injection				augmentation de l'ouverture hydraulique qui peut engendrer de possibles fuites	stockage sous forme minérale du CO ₂ mais perméabilité qui décroît fortement	stockage sous forme minérale du CO ₂ avec la perméabilité maintenue

FIG. 12.1 – Tableau récapitulatif de l'ensemble des expériences présentées dans cet ouvrage

L'étude détaillée de ces expériences a permis de mettre en avant l'importance des différents processus de dissolution sur l'évolution des propriétés hydrodynamiques. En particulier, ces expériences ont montré que la relation de Kozeny-Carman, classiquement utilisée dans les modèles pour prédire la variation de perméabilité, n'était pas applicable directement dans le cadre du stockage du CO₂. En effet, les réactions chimiques étant rapides, localisées ou homogènes les variations de perméabilité pour une même roche ne sont pas identiques au cours du temps. Ces expériences ont démontré que selon l'agressivité du fluide (importance du nombre de Damköhler), le débit d'injection (rôle du nombre de Péclet), et l'hétérogénéité du milieu (accessibilité à la surface réactive), l'évolution de la perméabilité variait pour un même $\Delta\phi$. Différentes relations en fonction de l'agressivité du fluide injecté (c.à.d. en fonction du Damköhler) sont proposées au chapitre 8, les expériences ayant été réalisées au même débit dans des échantillons similaires.

Pour utiliser efficacement ces nouvelles données dans des modèles numériques, il est important de réaliser d'autres expériences de percolation dans des conditions d'acidité (pression de CO₂) intermédiaire afin de proposer une relation phénoménologique reliant la perméabilité à la porosité en fonction du nombre de Damköhler local à chaque pas de temps. Des expériences complémentaires à des débits différents devraient également être réalisées afin d'analyser l'influence de ce paramètre et des vitesses locales du fluide sur les variations des propriétés hydrodynamiques.

Par ailleurs, les données récoltées au cours de ces expériences ont permis de mettre en évidence un effet mémoire dans les réactions de dissolution et en particulier lors de la formation de chemins préférentiels. En effet, le processus de dissolution initial semble formater l'évolution de la perméabilité au cours du temps malgré une diminution au cours de l'expérience du nombre de Damköhler. Néanmoins, il est possible de penser que cet effet mémoire diminuera au cours du temps comme nous avons commencé à l'observer à la fin de l'expérience D2. Il est donc nécessaire aujourd'hui de réaliser des expériences plus longues afin de mieux comprendre cet effet non-local et d'élaborer par la suite de meilleurs modèles numériques prédictifs de la variation de perméabilité.

Les roches de couverture

On prévoit près du puits d'injection un mélange diphasique piégé par gravité sous les roches imperméables du réservoir (généralement des argilites). Il est également important de considérer que ces argilites peuvent être fracturées par des bouleversements sismiques ou suite à une dissolution massive de la roche réservoir aux abords du puits engendrant des fragilités mécaniques locales (cf. expérience D1). Dans ces conditions, la percolation alternée d'une saumure chargée en CO₂ et de CO₂ gaz à travers les fractures présentes dans les roches de couverture est envisageable. Ce scénario a été reproduit à l'échelle du laboratoire et les résultats montrent que l'injection d'une saumure chargée en CO₂ n'a pas de conséquence importante sur les propriétés hydrodynamiques de la fracture mais que l'injection de cette saumure en alternance avec du CO₂ gaz ouvre fortement la fracture et par conséquent augmente la perméabilité (cf. figure 12.1 et chapitre 10).

L'injection de la saumure chargée en CO_2 dans des échantillons d'argilite fracturée montre une dissolution importante des carbonates et silicates engendrant une forte augmentation de porosité au niveau de la fracture mais pas de variation de perméabilité. Ce phénomène s'explique par la présence des argiles aux abords de la fracture sous la forme d'un squelette continu et cohésif, bien que la porosité, une fois les carbonates dissous, soit de plus de 30%. Par contre, l'injection de CO_2 sous forme gazeuse induit par la suite une augmentation de perméabilité de la fracture. En effet, il apparaît que la percolation du CO_2 gaz engendrait une décohesion des feuillets d'argiles précédemment libérés par la dissolution des grains de calcites et de silicates. L'injection de la saumure chargée en CO_2 après le passage du CO_2 gazeux dans la fracture, arrache les feuillets d'argiles et les transporte. Ce mécanisme a pour conséquence une ouverture hydraulique importante de la fracture au fur et à mesure de l'alternance des percolations.

Il est cependant nécessaire de préciser que les roches de couverture peuvent avoir des compositions en argiles, carbonates et silicates variables. L'extrapolation de ces résultats à des argilites de compositions différentes semble difficile et demande des expériences complémentaires. En particulier, le pourcentage d'argile représente certainement un paramètre critique. En effet, les expériences de Noiriel et al. (2007) réalisées dans des conditions expérimentales similaires mais avec la percolation d'une seule phase fluide (saumure enrichie en CO_2) ont montré une réorganisation de la phase argileuse au sein de la fracture provoquant une diminution progressive de la perméabilité. Les échantillons utilisés pour ces expériences contenaient une plus faible quantité d'argile (26% contre 45%) et une plus grande quantité de carbonate (73% contre 27%).

La nature, la forme et la cohésion initiale des particules d'argiles sont aussi certainement des paramètres importants affectant les modifications de l'ouverture hydraulique. Un travail expérimental plus exhaustif est donc nécessaire pour proposer des lois phénoménologiques directement utilisables dans des modèles évaluant le risque du stockage du CO_2 , et permettant de prédire la variation des propriétés hydrodynamiques en fonction de la composition minéralogique des roches de couverture.

Les réservoirs gréseux

Les expériences menées sur les grès de Pretty Hill (Australie) ont apporté des résultats complémentaires aux études déjà réalisées sur ce type de roche mais en réservoir fermé. En effet, ces expériences de percolation ont permis de confirmer les processus chimiques observés par certains auteurs à savoir : dissolution des feldspaths, de la chlorite et de la laumontite et précipitation de silicates, argiles et carbonates. Cependant, ils ont surtout permis de mettre en avant de fortes modifications des propriétés d'écoulement engendrées par ces processus réactionnels et en particulier une diminution de plus de 90% de la perméabilité en seulement 150 h (cf. chapitre 11). Cette diminution importante de la perméabilité est provoquée par la précipitation d'une phase argileuse (kaolinite) dans les chemins d'écoulement du fluide. Ces analyses ont des conséquences importantes sur les propriétés de stockage de tels réservoirs. En effet, l'injection massive de CO_2 dans ces réservoirs semble fortement compromise

par la diminution importante de la perméabilité locale qui limitera la propagation du CO_2 dans l'ensemble du réservoir.

Les roches ultra-basiques

Les expériences réalisées sur les frittés de dunites (cf. chapitre 12) ont présenté des processus chimiques et des propriétés hydrodynamiques intéressantes pour le stockage du CO_2 . En effet, au cours de ces expériences la précipitation de carbonate de magnésium et de fer est mesurée. La précipitation de ces minéraux est observée comme étant la conséquence de la dissolution des grains d'olivine et de diopside. Malgré la précipitation de magnésite, sidérite et même de phyllosilicates, la perméabilité de l'échantillon augmente au cours de l'expérience. L'utilisation du MET dans cette étude a permis de comprendre ces processus. En effet, les grains de carbonate ont été identifiés dans les "dead-end", c.à.d. hors des chemins d'écoulement principaux. Par conséquent, la perméabilité des échantillons n'est pas affectée et au contraire celle-ci augmente avec la dissolution des grains d'olivine et de diopside. Ce processus permet d'envisager le stockage du CO_2 *via* la précipitation de carbonates dans des roches ultra-basiques sans altérer les propriétés hydrodynamiques du réservoir. De tels résultats permettent d'envisager de façon durable l'injection de CO_2 dans ce type de roche et/ou l'utilisation de tels minéraux (olivine, diopside, serpentine, ...) pour colmater des fractures dans les roches de couverture.

Il est important de constater que l'ensemble de ces expériences apporte des informations nécessaires à la prévision d'un stockage à long terme du CO_2 . En effet, il a été possible de mesurer l'importance des minéraux composant le réservoir hôte. Il a été démontré que les réservoirs de calcaire permettaient une grande capacité de stockage sous phase aqueuse du CO_2 mais que près du puits d'injection la formation de chemins préférentiels d'écoulements pouvait être observée et engendrer localement de fortes augmentations de la porosité et de la perméabilité. Les réservoirs gréseux de Pretty Hill semblent posséder un pouvoir de carbonatation intéressant dans le cadre d'un stockage minéral du CO_2 mais la précipitation couplée de kaolinite affaiblit la perméabilité du réservoir. De ce fait, une injection prolongée semble compromise et un stockage global peu efficace. Les frittés de dunite ont permis de mettre en avant une capacité importante de piégeage sous forme minérale du CO_2 tout en gardant de bonnes conditions hydrodynamiques propices à l'injection. Néanmoins, la perméabilité initiale k de ces roches peut être très faible dans certains cas et l'injection difficile.

Ces différences de réactions s'expliquent principalement par la composition chimique initiale des roches. Néanmoins, la structure de celles-ci ainsi que les conditions d'injection (quantité de CO_2 , débit) peuvent avoir un rôle très important sur les variations des propriétés hydrodynamiques et la localisation des phénomènes.

Application à la modélisation

Afin de mieux appréhender les conséquences de l'injection massive de CO_2 dans un réservoir géologique, il est donc important de s'intéresser non seulement aux réactions fluide-roche mais surtout de comprendre les processus localisés dans le temps et dans l'espace.

Nous avons insisté au fil des chapitres sur l'aspect, très important, d'une approche expérimentale pour la compréhension des processus réactionnels induits par l'injection massive de CO_2 (dans des conditions représentatives du stockage). Mais il ne faut pas perdre de vue que l'objectif *in fine* de ces expériences est d'obtenir des paramètres utiles à la modélisation à grande échelle du stockage géologique du CO_2 .

Dans le cadre du stockage géologique du CO_2 , le problème d'échelle est incontournable et revêt deux aspects. Le problème se place autant du point de vue de l'espace que du temps. En laboratoire, les expériences sont menées à des échelles centimétriques, un pas considérable reste donc encore à franchir pour approcher la déformation d'un réservoir entier. De même, les expériences de laboratoire durent au plus quelques semaines voire quelques mois, alors que pour le stockage du CO_2 , des périodes de temps de plusieurs milliers d'années sont à considérer. Comment alors étendre les résultats obtenus sur des échantillons centimétriques, pendant des expériences de quelques heures, à des échelles de plusieurs kilomètres, pour des temps de plusieurs milliers d'années ?

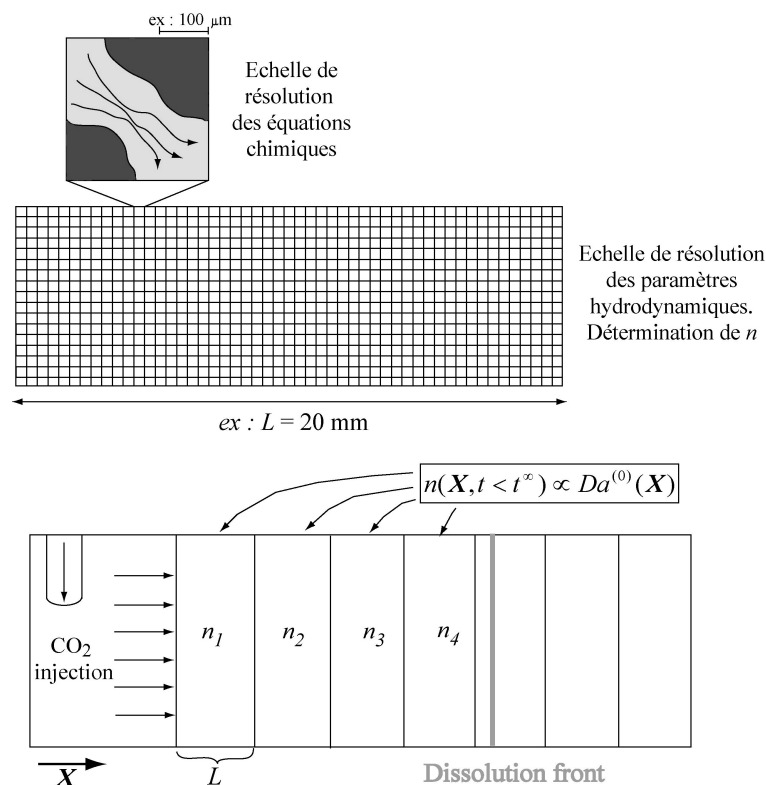


FIG. 12.2 – Schéma de la procédure de modélisation du stockage du CO_2 dans un réservoir, incorporant la problématique du changement d'échelle

Un développement théorique est indispensable pour résoudre ce problème de changement d'échelle spatiale et temporelle. Ces modèles doivent prendre en compte, par exemple l'effet mémoire mis en évidence dans nos expériences.

Afin de faire évoluer les simulations numériques, les modèles doivent prendre en compte un certain nombre de paramètres encore mal modélisés comme par exemple les hétérogénéités structurales, les surfaces réactives et leurs variations, la tortuosité, et les lois de variations de perméabilité-porosité qui dépendent des conditions chimiques locales ou plus simplement du nombre de Damköler local. Parallèlement, des simulations multi-échelles peuvent permettre de faciliter le changement d'échelle global. La simulation à l'échelle de l'échantillon avec une taille de maille de la taille du pore peut permettre dans un premier temps de reproduire les observations expérimentales en introduisant les lois " $k - \phi$ " proposées dans ce manuscrit. La résolution des équations dans chaque maille peut être faite via des modèles numériques développés à l'échelle du pore comme par exemple celui de Flukiger and Bernard (2008). Enfin, selon le schéma présenté en figure 12.2, les modélisations à l'échelle d'une zone pertinente du réservoir (par exemple quelques mètres, proche du point d'injection) peuvent être développées avec une taille de maille du VER de l'échantillon et donc utiliser directement les résultats expérimentaux. C'est effectivement dans cette zone qu'un maillage fin s'impose.

Références

- ADEME, IFP, BRGM. La capture et le stockage géologique du CO₂. BRGM Collection, 2005.
- Adler, P.M. Transport processes in fractals : I. conductivity and permeability of leibniz packing in the lubrication limit. Int. J. Multiph. Flow, 11 :91–108, 1985.
- Adler, P.M. Porous Media : Geometry and Transports. Butterworth-Heinemann, 1992.
- Adler, P.M. and Thovert, J.F. Real porous media : local geometry and macroscopic properties. American Society of Mechanical Engineers, 51 :537–585, 1998.
- Alkattan, M., Oelkers, E.H., Dandurand, J.L., and Schott, J. An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from -1 to 3 and temperature from 25 to 80 °C. Chemical Geology, 151 :199–214, 1998.
- Anderson, M. Using models to simulate the movement of contaminants through groundwater systems. Environmental Controls, 9 :97–156, 1979.
- Archie, G.E. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng., 146 :54–62, 1942.
- Arvidson, R.S., Evren Ertan, I., Amonette, J.E., and Luttge, A. Variation in calcite dissolution rates : a fundamental problem ? Geochimica Cosmochimica Acta, 67 :1623–1634, 2003.
- Bachu, S., Gunter, W.D., and Perkins, E.H. Aquifer disposal of CO₂ : Hydrodynamic and mineral trapping. Energy Conversion and Management, 35(4) :269–279, 1994.
- Baklid, A., Korbøl, R., and Owren, G. Sleipner vest CO₂ disposal, CO₂ injection into a shallow underground aquifer. SPE, 36600 :43–51, 1996.
- Bazin, B. and Abdulahad, G. Experimental investigation of some properties of emulsified acid systems for stimulation of carbonate formations. SPE Journal, 53237, 1999.
- Bazin, B., Bieber, M.T., Roque, C., and Boutéca, M. Improvement in the characterization of the acid wormholing by “in situ” x-ray ct visualizations. SPE Journal, 31073, 1996.

- Ben Clennell, M. Tortuosity : a guide through the maze. Developments in Petrophysics, Geological Society of London Special Publication, 122 :299–344, 1997.
- Bernabé, Y., Brace, W.F., and Evans, B. Permeability, porosity and pore geometry of hotpressed calcite. Mech. Mater., 1 :173–183, 1982.
- Bernabé, Y., Mok, U., and Evans, B. Permeability-porosity relationships in rocks subjected to various evolution processes. Pure and Applied Geophysics, 160 :937–960, 2003.
- Bernard, D. 3d quantification of pore scale geometrical changes using synchrotron computed microtomography. Oil & Gas Science and Technology, 60 :747–762, 2005.
- Berner, R. and Morse, J.W. Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water. IV. theory of calcite dissolution. Am. J. Sci., 274 :108–134, 1974.
- Bertin, H., Quintard, M., Corpel, P.V., and Whitaker, S. Multiphase flow in stratified porous media experimental results and interpretation by the large-scale averaging method. Oil and Gas Science and Technology, 45 :205–230, 1990.
- Bethke, C. Geochemical Reaction Modeling. Oxford University Press, 1996.
- Békri, S., Thovert, J.F., and Adler, P.M. Dissolution and deposition in fractures. Engineering Geology, 48 :283–308, 1997.
- Bourbié, T., Coussy, O., and Zinszner, B. Acoustics of porous media. Editions Technip, Paris, 1987.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc., 60 :309–319, 1938.
- Buisje, M.A. Understanding wormholing mechanisms can improve acid treatments in carbonate formations. SPE Journal, 38166 :18–21, 1997.
- Busenberg, E. and Plummer, L.N. A comparative study of the dissolution and precipitation kinetics of calcite and aragonite. U.S. Geological Survey Bulletin, pages 139–168, 1986.
- Carman, P.C. Fluid flow through granular beds. Trans. Inst. Chem. Eng., 15 :150, 1937.
- Carroll, S.A. and Knauss, K.G. Dependence of labradorite dissolution kinetics on $\text{CO}_2(aq)$, $\text{Al}(aq)$, and temperature. Chemical Geology, 217 :213–225, 2005.
- Chiquet, P., Broseta, D., and Thibeau, S. Wettability alteration of caprock minerals by carbon dioxide. Geofluids, 7 :112–122, 2007a.
- Chiquet, P., Daridon, J.L., Broseta, D., and Thibeau, S. CO_2 /water interfacial tensions under the pressure conditions of geological storage. Energy Conversion and Management, 48 :736–744, 2007b.

- Chivas, A.R., Barnes, I., Evans, W.C., Lupton, J.E., and Stone, J.O. Liquid carbon dioxide of magmatic origin and its role in volcanic eruptions. Nature, 326 :587–589, 1987.
- Cohen, C.E., Ding, D., Quintard, M., and Bazin, B. From pore scale to wellbore scale : Impact of geometry on wormhole growth in carbonate acidization. Chemical Engineering Sciences, 63 :3088–3099, 2008.
- Compton, R.G. and Unwin, P.R. The dissolution of calcite in aqueous solution at $\text{pH} < 4$: kinetics and mechanism. Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A : Math. Phys. Sci., 330 :1–45, 1990.
- Cormack, A.M. Representation of a function by its line integrals, with some radiological applications. J. Appl. Physics, 34 :2722–2727, 1963.
- Costa, A. Permeability-porosity relationship : A reexamination of the kozeny-carman equation based on a fractal pore-space geometry assumption. Geophysical Research Letters, 33, 2006. doi :10.1029/2005GL025134.
- Coudrain-Ribstein, A. and Gouze, Ph. Quantitative study of geochemical processes in the dogger aquifer (paris basin, france). Applied Geochemistry, 8 :495–506, 1993.
- Daccord, G. Chemical dissolution of porous media by a reactive i. Physical Review Letters, 58 :479–482, 1987.
- Daccord, G., Touboul, E., and Lenormand, R. Carbonate acidizing : Toward a quantitative model of the wormholing phenomenon. SPE Production Engineering, 16887 :63–68, 1989.
- Daccord, G., Lietard, O., and Lenormand, R. Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid. 1 - model for the wormholing phenomenon. Chemical Engineering Sciences, 48 :169–178, 1993a.
- Daccord, G., Lietard, O., and Lenormand, R. Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid : II. convection vs. reaction, behavior diagram. Chem. Eng. Sci., 48 :179–186, 1993b.
- Dagan, G. Time-dependent macrodispersion for solute transport in anisotropic heterogeneous aquifers. Water Resources Research, 24 :1491–1500, 1988.
- Darcy, H. Les fontaines publiques de la ville de Dijon : exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau. Victor Dalmont, 1856.
- de Hemptinne, J.C. and Behar, E. Thermodynamic properties of acid gas containing systems : Literature review. Oil and Gas Science and Technology, 55 :617–637, 2000.
- de Marsily, G. Hydrogéologie quantitative. Masson, Paris, 1981.

- de Marsily, G. Quantitative Hydrogeology-Groundwater Hydrology for Engineers. Academic Press, New-York, 1986.
- Debye, P. and Hückel, E. The theory of electrolytes. i. lowering of freezing point and related phenomena. Physikalische Zeitschrift, 24 :185–206, 1923.
- Druckenmiller, M.L. and Maroto-Valer, M.M. Carbon sequestration using brine of adjusted ph to form mineral carbonates. Fuel Processing Technology, 86(14) :1599–1614, 2005.
- Drummond, S.E. Boiling and mixing of Hydrothermal fluids : Chemical effects on mineral precipitation. Ph.D. thesis, the Pennsylvania States University, 1981.
- Duan, Z. and Sun, R. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. Chemical Geology, 193 :257–271, 2003.
- Dullien, F.A.L. Porous Media : Fluid Transport and Pore Structure. Academic Press, San Diego, 1992.
- Einstein, A. Investigations on the theory of the brownian movement. R. Fürth, translated by A.D. Cowper, New York : Dover, 1956.
- Ellis, A.J. and Golding, R. M. The solubility of carbon dioxide above 100°C in water and in sodium chloride solutions. Am. J. Sci., 261 :47–60, 1963.
- Flannery, B., Deckman, H., Roberge, W., and D'amico, K. Three-dimensional x-ray microtomography. Science, 237 :1439–1443, 1987.
- Flukiger, F ; and Bernard, D. A new numerical model for pore scale dissolution of calcite due to CO₂ saturated water flow in real rocks : Principles and first results. Chemical Geology, in press, 2008.
- Fredd, C.N. and Fogler, H.S. Influence of transport and reaction on wormhole formation in carbonate porous media. AIChE Journal, 44 :1933–1949, 1998.
- Fredd, C.N. and Fogler, H.S. Optimum conditions for wormhole formation in carbonate porous media : Influence of transport and reaction. SPE Journal, 4 :196, 1999.
- Fredd, C.N. and Miller, M.J. Validation of carbonate matrix stimulation models. SPE international symposium on formation damage control, 58713, 2000.
- Frick, T.P., Mosofizadeh, B., and Economides, M.J. Analysis of radial core experiments of hydrochloric acid interaction with limestones. SPE Journal, 27402, 1994a.
- Frick, T.P., Mosofizadeh, B., Leoben, U., and Economides, M.J. Modeling of fractal patterns in matrix acidizing and their impact on well performance. SPE Production & Facilities, 23789 :61, 1994b.

- Gautier, J.M., Oelkers, E.H., and Schott, J. Are quartz dissolution rates proportional to b.e.t. surface areas? Geochim. Cosmochim. Acta, 65 :1059–1070, 2001.
- Gelhar, L.W. and Axness, C.L. 3-dimensional stochastic-analysis of macrodispersion in aquifer. Water Resources Research, 19 :161–180, 1983.
- Gelhar, L.W., Gutjahr, A.L., and Naff, R.L. Stochastic-analysis of macrodispersion in a stratified aquifer. Water Resources Research, 15 :1387–1397, 1979.
- GIEC. Piégeage et stockage géologique du dioxyde de carbone - résumé à l'attention des décideurs et résumé technique. Rapport technique, GIEC, 2005.
- Giggenbach, W.F., Sano, Y., and Schmincke, H.U. Co₂-rich gases from lake nyos and monoun, cameroon; laacher see, germany; dieng, indonesia and mt gambier, australia-variations on a common theme. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 45 :311–323, 1991.
- Golfier, F, Zarcone, C., Bazin, B., Lenormand, R., Lasseux, D., and Quintard, M. On the ability of a darcy-scale model to capture wormhole formation during the dissolution of a porous medium. Journal of Fluid Mechanics, 457 :213–254, 2002.
- Gonzalez, R.C. and Woods, R.E. Digital image processing. Addison-Wesley, Reading, MA, 1992.
- Gouze, Ph., Melean, Y., Le Borgne, T., Dentz, M., and Carrera, J. Non-fickian dispersion in porous media explained by heterogeneous microscale matrix diffusion. Water Ressour. Res, in press, 2008.
- Gunter, W.D., Bachu, S., Law, D.H.S., Marwaha, V., Drysdale, D.L., MacDonald, D.E., and McCann, T.J. Technical and economic feasibility of co₂ disposal in aquifers within the alberta sedimentary basin, canada. Energy Conversion and Management, 37 :1135–1142, 1996.
- Guyon, E., Hulin, J.P., and Petit, L. Hydrodynamique Physique. EDP/CNRS, 2001.
- Hammersley, AP. 2001. doi :http://www.esrf.fr/computing/scientific/HST/HST_REF/hst.html.
- Hansen, J.P. and Skeltrop, A.T. Fractal pore space and rock permeability implications. Phys. Rev. B, 38 :2635–2638, 1988.
- Harned, H.S. and Davis, R. The ionization constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0 to 50 °c. J. AM. Chem. Soc., 65 :2030–2037, 1943.
- Hodson, M.E. Searching for the perfect surface area normalizing term-a comparison of bet surface area-, geometric surface area- and mass-normalized dissolution rates of anorthite and biotite. Journal of Geochemical Exploration, 88 :288–291, 2006.
- Hodson, M.E., Lee, M.R., and Parsons, I. Origins of the surface roughness of unweathered alkali feldspar grains. Geochim. Cosmochim. Acta, 61 :3885–3896, 1997.

- Hoefner, M.L. and Folger, H.S. Pore evolution and channel formation during flow and reaction in porous media. AICHE Journal, 34 :45–54, 1988.
- Holloway, S. An overview of the underground disposal of carbon dioxide. Energy Convers. Manag., 38 :193–198, 1997.
- Hung, K.M., Hill, A.D., and Sepehrnoori, K. A mechanistic model of wormhole growth in carbonate matrix acidizing and acid fracturing. Journal of Petroleum Technology, page 40, 1989.
- Jeschke, A. and Dreybrodt, W. Pitfalls in the determination of empirical dissolution rate equations of mineral from experimental data and a way out : an iterative procedure to find valid rate equations, applied to ca-carbonates and -sulfates. Chemical Geology, 192 :183, 2002.
- Johnson, J.W., Nitao, J.J., and Knauss, K.G. Reactive transport modelling of CO₂ storage in saline aquifers to elucidate fundamental processes, trapping mechanisms, and sequestration partitioning. Baines, S.J. and Worden, R.H., geologic storage of carbon dioxide, geological society london edition, 2004.
- Kaszuba, J.P., Janecky, D. R., and Snow, M.G. Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200°C and 200 bars : implications for geologic sequestration of carbon. Applied Geochemistry, 18 :1065–1080, 2003.
- Kaszuba, J.P., Janecky, D. R., and Snow, M.G. Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine : Relevance to the integrity of a geologic carbon repository. Chemical Geology, 217(3-4) :277–293, 2005.
- Ketzer, J.M. and Carpentier, B. Temis 3d basin modelling applied to geological sequestration of CO₂ in the Forties field, North Sea. Institut Français du Pétrole, Internal Report, 2003.
- Ketzer, J.M., Carpentier, B., Le Gallo, Y., and Le Thiez, P. Geological sequestration of CO₂ in mature hydrocarbon fields : basin and reservoir numerical modelling of the Forties field, North Sea. Oil & Gas Science and Technology, in press, 2005.
- King, M.B., Mubarak, A., Kim, J.D., and Bott, T.R. The mutual solubilities of water with supercritical and liquid carbon dioxide. J. Supercrit. Fluids, 5 :296–302, 1992.
- Kirste, D.M., Watson, M.N., and Tingate, P.R. Geochemical modelling of co₂-water-rock interaction in the pretty hill formation, otway basin. 2004.
- Klotz, D., Seiler, K.P., Moser, H., and Neumajer, F. Dispersivity and velocity relationship from laboratory and field experiments. Journal of Hydrology, 45 :16–184, 1980.
- Kopsen, K.B. and Scholefield, T. Prospectivity of the otway supergroup in the central and western otway basin. Australian Petroleum Exploration Association Journal, 30 :263–279, 1990.

- Kozeny, J. Über die kapillare leitung des wassers im boden. Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien, Math. Nat., 136a :271–306, 1927.
- Kuenen, J.P. and Robson, W.G. On the mutual solubility of liquids. vapor pressure and critical points. Phil. Mag., 48 :180–203, 1899.
- Lasaga, A.C. Kinetics of geochemical processes. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 8 :1–61, 1981.
- Lasaga, A.C. Chemical kinetics of water-rocks interactions. J. Geophys. Res., 89 :4009–4025, 1984.
- Lasaga, A.C. Kinetic theory in the earth sciences. Princeton University Press, New Jersey, 1998.
- Le Gallo, Y., Ketzer, J. M., and Carpentier, B. Assessing the risks of geological storage of CO₂ in mature oil fields. In publication IFP. GHGT-7 - 7th international conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Vancouver, 5-9 Sep., 2004.
- Le Guen, Y., Renard, F., Hellmann, R., Brosse, E., Collombet, M., Tisserand, D., and Gratier, J.P. Enhanced deformation of limestone and sandstone in the presence of high *p*CO₂ fluids. Journal of Geophysical Research, 112 :B05421, 2007.
- Luquot, L. and Gouze, Ph. Experimental determination of porosity and permeability changes induced by massive injection of co₂ into carbonate reservoirs. Chemical Geology, in press, 2008.
- Luquot, L., Gouze, Ph., Andreani, M., and Lescanne, M. X-ray microtomography characterization of the hydro-chemical properties changes induced by co₂ injection in limestone reservoir. Transport in Porous Media, submitted, 2008.
- Malinin, S.D. and Kurorskaya, N.A. Investigation of co₂ solubility in a solution of chlorides at elevated temperatures and pressures of co₂. Geokhimiya, 4 :547–551, 1975.
- Malinin, S.D. and Savelyeva, N.I. The solubility of co₂ in nacl and cacl₂ solution at 25, 50 and 75 °c under elevated co₂ pressures. Geokhimiya, 6 :643–653, 1972.
- Markham, A.E. and Kobe, K.A. The solubility of carbon dioxide and nitrous oxide in aqueous salt solutions. J. Am. Chem. Soc., 63 :449–454, 1941.
- Martys, N.S., Torquato, S., and Bentz, P.B. Universal scaling of fluid permeability for sphere packings. Physical Reviews E, 50 :403–408, 1994.
- Mavko, G. and Nur, A. The effect of a percolation threshold in the kozeny-carman relation. Geophysics, 62 :1480–1482, 1997.
- Nagy, K.L. Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. Mineral Society of America, 31 :173–233, 1995.

- Nelson, P.H. Permeability-porosity relationships in sedimentary rocks. The Log Analyst, 35 :38–62, 1994.
- Nicolaisen, H. Phase equilibria in aqueous electrolyte solutions. Ph.D. thesis, Technical University of Denmark Lyngby, 1994.
- Nighswander, J.A., Kalogerakis, N., and Mehrotra, A.K. Solubilities of carbon dioxide in water and 1wt% nacl solution at pressures up to 10 mpa and temperature from 80 to 200 °c. J. Chem. Eng. Data, 34 :355–360, 1989.
- Nikolaidis, N. and Pitas, I. 3D image processing algorithms. Kindle Edition, 2001.
- Noiriel, C. Contribution à la détermination expérimentale et à la modélisation des différents processus contrôlant l'évolution géochimique, structurale et hydrodynamique des roches fissurées carbonatées. Ph.D. thesis, École des Mines de Paris, Fontainebleau, France, 2005.
- Noiriel, C., Gouze, Ph., and Bernard, D. Investigation of porosity and permeability effects from microstructure changes during limestone dissolution. Geophysical Research Letter, 31, 2004.
- Noiriel, C., Madé, B., and Gouze, Ph. Impact of coating development on the hydraulic and transport properties in argillaceous limestone fracture. Water Resources Research, 43, 2007.
- Noiriel, C., Luquot, L., Madé, B., Rimbault, L., Gouze, Ph., and van der Lee, J. Changes in reactive surface-area during limestone dissolution : an experimental and modelling study. Chemical Geology, in press, 2008.
- Oldendorf, WH. Isolated flying spot detection of radiodensity discontinuities-displaying the internal structural patterns of a complex object. IRE Trans Biomed Electronics BME, 8 :68–72, 1961.
- Onda, K., Sada, E., Kobayashi, T., Kito, S., and Ito, K. Salting-out parameters of gas solubility in aqueous salt solution. J. Chem. Eng. Jpn., 3 :18–24, 1970.
- Palciaukas, V. and Domenico, P. Solution chemistry, mass transfert, and the approach to chemical equilibrium in porous carbonate rocks and sediments. Geological Society of America Bulletin, 87 :207–214, 1976.
- Panga, M., Ziauddin, M., and Balakotaiah, V. Two-scale continuum model for simulation of wormholes in carbonate acidization. AIChE, 51(12) :3231, 2005.
- Pape, H., Riepe, L., and Schopper, J.R. A pigeon-hole model for relating permeability to specific surface. Log Analyst, 1 :5–13, 1982.
- Pape, H., Clauser, C., and Iffland, J. Permeability prediction based on fractal pore-space geometry. Geophysics, 64(5) :1447–1460, 1999.

- Pape, H., Clauser, C., and Iffland, J. Variation of permeability with porosity in sandstone diagenesis interpreted with a fractal pore space model. Pure and Applied Geophysics, 157 :603–619, 2000.
- Parker, K.A. The exploration and appraisal history of the katnook and ladbroke grove gas fields, onshore otway basin, south australia. Australian Petroleum Exploration Association Journal, 32 :67–85, 1992.
- Patriarche, D. Caractérisation et modélisation des transferts de traceurs naturels dans les argilites de Tournemire. Ph.D. thesis, École des Mines de Paris, Fontainebleau, France, 2004.
- Pearce, J., Czernichowski-Lauriol, I., Rochelle, C.A., Lombardi, S., Brune, S., Nador, A., Baker, J., Pauwels, H., Hatziyannis, G., Beaubien, S., and Faber, E. A review of natural CO₂ accumulations in europe as analogues for geological sequestration. Geological Society, 233 :29–41, 2004.
- Perincek, D. and Cockshell, C.D. The otway basin : Early cretaceous rifting to neogene inversion. Australian Petroleum Exploration Association Journal, 35 :451–466, 1995.
- Pichler, T., Frick, T.P., and Economides, M.J. Stochastic modeling of wormhole growth in carbonate acidizing with biased randomness. SPE Journal, 25004 :16–18, 1992.
- Pitzer, K.S. Thermodynamics of electrolytes : I Theoretical basis and general equations. J. Phys.Chem., 1973.
- Plummer, L.N. and Busenberg, E. The solubility of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and a evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. Geochemica and Cosmochemica Acta, 46 :1011–1040, 1982.
- Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., and Parkhurst, D.L. The kinetics of calcite dissolution in CO₂ water systems at 5° to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. Am. J. Sci., 278 :179–216, 1978.
- Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., and Parkhurst, D.L. Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation. in : Chemical modeling in aqueous systems speciation, sorption, solubility, and kinetics. ACS Symposium Series, 93 :537–573, 1979.
- Pokrovsky, O.S. and Schott, J. Processes at the magnesium-bearing carbonates / solution interface. II. dissolution kinetics of magnesite and reaction mechanism. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63 :881–897, 1999.
- Pokrovsky, O.S. and Schott, J. Surface chemistry and dissolution mechanism of divalent metal carbonates. Environ. Sci. Technol., 36 :426–432, 2002.

- Pokrovsky, O.S., Schott, J., and F., Thomas. Processes at the magnesium-bearing carbonates / solution interface. I. a surface speciation model for magnesite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63 :863–880, 1999.
- Pokrovsky, O.S., Mielczarski, J.A., O., Barres, and J., Schott. Surface speciation models of calcite and dolomite/aqueous solution interfaces and their spectroscopic evaluation. Langmuir, 16 :2677–2688, 2000.
- Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V., and Schott, J. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm pCO₂. Chemical Geology, in press, 2005.
- Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V., Schott, J., and Castillo, A. Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm pCO₂ : new constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins. accepted for publication in Chemical Geology, 2008.
- Pruess, K., Xu, T., Apps, J., and Garcia, J. Numerical modeling of aquifer disposal of CO₂. SPE Journal, 83695 :49–60, 2003.
- Quintard, M. and Whitaker, S. Convection, dispersion, and interfacial transport of contaminants : homogeneous porous media. Advance in Water Research, 17 :221–239, 1994.
- Quintard, M. and Whitaker, S. Dissolution of an immobile phase during flow in porous media. Ind. Eng. Chem. Res., 38 :833–844, 1999.
- Radon, J. Über die bestimmung von funktionen durch ihre integral-werte längs gewisser mannigfaltigkeiten. Math.-Phys. KI, 69 :262–267, 1917.
- Renard, F., Gratier, U.J.P., Ortoleva, P., Brosse, E., and Bazin, B. Self-organization during reactive fluid flow in a porous medium. Geophysical Research Letters, 25 :385–388, 1998.
- Revol-Muller, C., Peyrin, F., Carillon, Y., and C., Odet. Automates 3d region growing algorithm based on an assessment function. Pattern Recognition Letters, 23 :137–150, 2002.
- Rickard, D. and Sjöberg, E. Mixed kinetic control of calcite dissolution rates. Am. J. Sci., 283 :815, 1983.
- Röntgen, W. Über eine neue art von strahlen. Buletin of physics and chemical society of Wurtzbourg, 1895.
- Rosenbauer, R. J., Koksalan, T., and Palandri, J. L. Experimental investigation of CO₂/brine/rock interactions at elevated temperature and pressure : implications for CO₂ sequestration in deepsaline aquifers. Fuel Processing Technology, 86(14) :1581–1597, 2005.
- Saffman, P.G. A theory of dispersion in a porous medium. J. Fluid. Mech., 6 :321–349, 1959.

- Sallès, J., Thovert, J.F., and Adler, P.M. Deposition in porous media and clogging. Chemical Engineering Science, 48 :2829–2858, 1993.
- Schabenberger, O. and Pierce, F.J. Contemporary statistical models for the Plant and Soil Sciences. CRC Press, 2001.
- Schechter, R.S. and Gidley, J.L. The change in pore size distribution from surface reaction in porous media. AIChE, 15(3) :339–350, 1969.
- Scheidegger, A.E. General theory of dispersion in porous media. J. Geophys. Res., 66 :3273–3278, 1961.
- Scott, R.L. and van Konynenburg, P.H. Static properties of solutions. van der waals and related models for hydrocarbon mixtures. Discuss. Faraday Soc., 49 :87–97, 1970.
- Sen, P.N. Time-dependent diffusion coefficient as a probe of geometry. Concepts in Magnetic Resonance, 23A :1–21, 2004.
- Silvester, F. and Pitzer, K. Thermodynamics of electrolytes. high-temperature properties, including enthalpy and heat capacity, with application to sodium chloride. Jour. Phys. Chem., 81 :1822–1828, 1977.
- Sjöberg, E. and Rickard, D. Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62 °c at ph 2.7 to 8.4 in aqueous solutions. Geochimica and Cosmochimica Acta, 48 :485–493, 1984.
- Smith, L. and Schwartz, F.W. Mass transport : 1, a stochastic analysis of macroscopic dispersion. Water Resources Research, 16 :303–313, 1980.
- Spycher, N., Pruess, K., and Ennis-King, J. CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. i. assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67(16) :3015–3031, 2003.
- Stauffer, D., Adler, J., and Aharony, A. Universality at the three dimensional percolation threshold. Journal of Physics A, 27 :475–480, 1994.
- Stevens, S.H., Pearce, J.M., and Rigg, A.A.J. Natural analogs for geologic storage of CO₂ : An integrated global research program. 2001.
- Svec, R.K. and Grigg, R.B. Physical effects of wagg fluids on carbonate core plugs. SPE-Annual Technical Conference and Exhibition, 2001.
- Takenouchi, S. and Kennedy, G. C. The binary system H₂O-CO₂ at high temperatures and pressures. American Journal of Science, 262 :1055–1074, 1964.
- Takenouchi, S. and Kennedy, G. C. The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures. American Journal of Science, 263 :445–454, 1965.

- Thompson, A.H., Katz, A.J., and Krohn, C.E. The microgeometry and transport properties of sedimentary rocks. Adv. Phys., 36 :625–694, 1987.
- Todheide, K. and Franck, E.U. Das zweiphasengebiet und die kritische kurve im system kohlendioxid-wasser bis zu drucken von 3500 bar. Phys. Chem., 37 :387–401, 1963.
- van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., and Goblet, P. Presentation and application of the reactive transport code hytec. Developments in Water Science, 47 :599–606, 2002.
- Wang, Y., Hill, A.D., and Schechter, R.S. The optimum injection rate for matrix acidizing of carbonate formations. SPE Journal, 26578, 1993.
- Watson, M. N., Boreham, C J., and Tingate, Peter Richard. Carbon dioxide and carbonate cements in the otway basin : Implications for geological storage of carbon dioxide. Australian Petroleum Production and Exploration Association, 2004a.
- Watson, M.N., Zwingmann, N., and Lemon, P.R., N.M.and Tingate. Onshore otway basin carbon dioxide accumulations : Co₂-induced diagenesis in natural analogues for underground storage of greenhouse gas. Australian Petroleum Exploration Association Journal, pages 637–653, 2003.
- Watson, M.N., Zwingmann, N., and Lemon, N.M. The ladbrooke grove-katnook carbon dioxide natural laboratory : A recent co₂ accumulation in a lithic sandstone reservoir. Energy, 29 :1457–1466, 2004b.
- White, C.M., Strazisar, B.R., Granite, E.J., Hoffman, J.S., and Pennline, W.H. Separation and capture of co₂ from large stationary sources and sequestration in geological formations -coalbeds and deep saline aquifers. Journal of the Air & Waste Management Association, 53, 2003.
- White, S.P., Allis, R.G., Moore, J., Chidsey, T., Morgan, C., Gwynn, W., and Adams, M. Simulation of reactive transport of injected co₂ on the colorado plateau, utah, usa. Chemical Geology, 217 :387–405, 2005.
- Wong, P.Z., Koplik, J., and Tomanic, J.P. Conductivity and permeability of rocks. Physical Reviews B, 30 :6606–6614, 1984.
- Xu, T., Apps, J.A., and Pruess, K. Reactive geochemical transport simulation to study mineral trapping for CO₂ disposal in deep arenaceous formations. J. Geophys. Res., 108 :B2, 2003.
- Yasunishi, A. and Yoshida, F. Solubility of carbon dioxide in aqueous electrolyte solutions. J. Chem. Eng. Data, 24 :11–15, 1979.
- Zerai, B., Saylor, B.Z., and Matiso, G. Computer simulation of co₂ trapped through mineral precipitation in the rose run sandstone, ohio. Applied Geochemistry, 21 :223–240, 2006.

Zweigel, P. and Gale, J. Storing CO_2 underground shows promising results. EOS Trans., 81(45), 2000.

Annexe A

Changes in reactive surface area
during limestone dissolution : an
experimental and modelling study

Changes in reactive surface area during limestone dissolution: an experimental and modelling study

Catherine Noiriel ^{a,*}, Linda Luquot ^b, Benoît Madé ^c, Louis Rimbault ^c, Philippe Gouze ^b and Jan van der Lee ^c

^a Laboratoire Géosystèmes, Université de Lille I, CNRS, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

^b Laboratoire Géosciences, Université de Montpellier II, CNRS, 34095 Montpellier, France

^c Centre de Géosciences, École des Mines de Paris, UMPC, EPHE, CNRS, 77305 Fontainebleau, France

* Corresponding author. Current adress: Université de Lille I, UMR Géosystèmes, bât. SN5, av. Paul Langevin, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France. Tel.: +33 3 20 33 60 14; fax +33 3 20 43 49 10. *Email address*: catherine.noiriel@univ-lille1.fr (C. Noiriel)

Abstract

This study explores the dynamics of porosity and reactive surface area changes during porous limestone dissolution by CO₂-rich water. The Sr and Ca concentrations in both the rock and the outlet solution are used to evaluate the reactive surface area changes of the two rock-forming calcites, i.e. micrite grains and sparite crystals, which have different trace element signatures. The geometric surface area measured with X-ray microtomography decreases slightly whereas the reactive surface area increases continuously with increasing porosity from 20.3 to 30.2 %. Surprisingly, changes in reactive surface areas are very different between the two calcites. The reactive surface area changes in the micrite are parabolic while the reactive surface area of sparite increases greatly. The numerical model HYTEC is used to model the change in reactive surface areas during the experiment. Different geometrical models are tested. The model based on spherical-grain dissolution and spherical-pore growth fails to reproduce the experimental results, while the sugar-lump model provides reasonable agreement with the experiment.

Keywords

Reactive surface area, Reactive transport, Modelling, Carbon dioxide, Dissolution, Limestone.

1. Introduction

Chemical reactions are common in geological reservoirs, and thus may induce mineral dissolution (or precipitation). Porosity increase associated with mineral dissolution is an important process in a range of geological settings and industrial applications including diagenesis, karst formation, well stimulation and carbon dioxide sequestration (e.g. Bachu and Adams, 2003; Holloway, 1997; Kaufmann and Braun, 1999). Long-term sequestration of carbon dioxide (CO₂) in geological formations is a current challenge, given the complexity and range of coupled thermal, hydrological, mechanical, and chemical processes involved. Among others, massive injections of CO₂ into reservoirs may alter the geochemical equilibrium between rock-forming minerals and formation water. Changes in the solid phase volume lead to rock structure modifications, affecting both flow and transport properties of the porous media. Understanding the interplay between chemical reactions, rock geometry changes and fluid transport properties is critical to achieve better predictions of the CO₂ fate in reservoir rocks.

Chemical interactions between minerals and water are driven by chemical disequilibria that persist in the system. Dissolution occurs when fluids are undersaturated with respect to some minerals, i.e. the ionic activity product is lower than the equilibrium constant. During CO₂ injections into host reservoirs, changes in chemical conditions can occur locally due to CO₂ dissolution in the brine present in the reservoir. Coupled with other changes, e.g., temperature and fluid pressure, an increase in CO₂ partial pressure (P_{CO_2}) favours particularly the dissolution of carbonate minerals (e.g. Stumm and Morgan, 2004). Thus, massive injections of CO₂ into a carbonate host reservoir can induce strong dissolution of the matrix and porosity increase.

Porosity changes can be calculated from the volumetric amount of dissolved minerals, which is closely related to mass balance. However, the description of macroscopic dissolution patterns is very complex, since they are influenced by several factors including rock heterogeneities, chemical reaction kinetics and mass transfer (e.g. Jamtveit and Yardley, 1997; Lichtner et al., 1997; Steefel and Lasaga, 1990). Thus, in some cases the porosity increase is uniform whereas in other cases, it is localised. As a consequence, flow and transport properties can be dramatically different. A number of experimental and theoretical studies have analysed the influence of dissolution processes on the physical and chemical properties of porous media (e.g. Fogler and Rege, 1987; Hoefner and Fogler, 1998; Noiriél et al., 2004; Schechter and Gidley, 1969). For instance, leading mechanisms, such as pore coalescence (Schechter and Gidley, 1969) and formation of highly conductive flow channels (Daccord et al., 1993; Golfier et al., 2002; Renard et al., 1998) involve particularly complex feedback effects. The Damköhler number ($Da = k_d L^* / u$, where k_d is a first-order rate constant [s⁻¹], L^* is a characteristics length [m] and u is the fluid velocity [m.s⁻¹]), account for the relative contribution of advective transport and chemical reaction in the mass transfer process. At

high Da (far from equilibrium), dissolution tends to be dominated by wormhole formation. In contrast, at low Da (for example, when the fluid comes to equilibrium, the dissolution becomes more uniform (Golfier et al., 2002).

While great progress has been made in the understanding of the coupling of chemical reaction kinetics and chemical mass transfer, many fundamental problems remain to be solved before long-term predictions can be envisaged. In particular, reactive transport models may fail to reproduce laboratory experiments or field observations when chemical and flow gradients are strong or the porous medium is heterogeneous (Glassley et al., 2002; Meile and Tuncay, 2006). Most reactive transport models follow a macroscopic approach, using equivalent properties averaged at the scale of a representative elementary volume (REV). This allows us to solve the mass and energy balance of the chemical system for a homogeneous mixture of liquid, solid phases, aqueous species and, possibly, gases. The pore structure geometry and the spatial arrangement of the different rock-forming minerals are often described in an abstract manner and the numerical models conceived at the macroscopic scale fail to describe the spatial arrangement of the rock-forming minerals and the pores. Thus, the influence of geometry is most likely underestimated in reactive transport modelling. Improvements in non-invasive 3D imagery allow predictions of macroscopic flow properties from microscopic image data (Bernard, 2005; Fredrich et al., 2006), but modelling of pore-scale reactive transport processes and upscaling them to a macroscopic scale is not yet common practice, despite some recent new developments (Flukiger and Bernard, 2008; Li et al., 2007; Li et al., 2008). Pore-scale models are essential to bridge the gap between pore-scale observations and feedback mechanisms occurring in the macroscopic environment. Microscopic information is available, however, and some pore-scale processes can be taken into account in an integrated manner at the REV scale, i.e. the relationship between porosity, permeability and the liquid-exposed surface area of the matrix-forming minerals.

The aim of this study is to understand the dissolution of a porous limestone which involves a significant change in the reactive surface area as well as in the hydrodynamic properties of the medium including porosity and permeability. All these properties are closely linked to the coupled chemistry-transport processes and the modelling therefore requires a fully coupled approach. Experimental work was carried out to provide datasets, according to a methodology combining chemical analyses of the fluid, chemical characterisation of the solid rock, continuous measurements of the permeability and periodic characterisation of the sample geometry by non-invasive X-ray microtomography. Measurements of major and minor elements both in the solid rock and the outlet solution are used to quantify reactive surface area changes for the two rock-forming calcites, i.e. sparite crystals and micrite grains. The reactive transport code HYTEC was used to model the experiment, and different models for reactive surface area evolution were examined.

1.1. Surface areas of rocks

The reactive surface area is an important parameter, because the mineral-fluid interface partially controls the kinetic behaviour in many geological systems. Thus, the characterization of reactive surface area changes resulting from dissolution or precipitation is a prerequisite to accurate modelling of reactive transport in porous media. Let us consider the dissolution of calcite, for which it is generally admitted that the equation describing the dissolution rate is (Lasaga and Kirkpatrick, 1981):

$$r = S_r \times k \times (1 - \Omega_{cal}) \quad (\text{Eq. 1})$$

with r is the calcite dissolution rate (mol.s^{-1}), S_r the reactive surface area of the mineral (m^2), k the overall kinetic dissolution rate ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) and Ω_{cal} the calcite saturation index. It is worth noting that, in numerical simulations, the surface area often refers to a specific surface area, i.e. one that is normalized to a volume of water ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$). Far from equilibrium and in the absence of inhibiting species, k can be described following Plummer et al. (1978):

$$k = k_1 a_{H^+} + k_2 a_{CO_2} + k_3 \quad (\text{Eq. 2})$$

with a_i the activity of the species i , k_1 , k_2 and k_3 the kinetic rate constants equal to $5.12 \cdot 10^{-1}$, $3.45 \cdot 10^{-4}$ and $1.19 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ respectively at 25°C . Far from equilibrium and at low pH, the dissolution rate depends essentially on the pH and the reactive surface area.

In the absence of mass transfer changes (i.e., the mass transfer is in steady-state), a change of the dissolution rate is possible due to the variation of the reactive surface area, as chemical reactions proceed. The problem is that the reactive surface area on minerals is generally not directly measurable. Moreover, as dissolution occurs at selected sites on the minerals, the reactive surface area may be smaller than the geometrical surface area (Helgeson et al., 1984). That is why this parameter is often used as a fitting parameter in reactive transport codes (Brosse et al., 2004). Nevertheless, the reactive surface area can be estimated from phenomenological or empirical laws, even if the choice of an adequate surface model is still a matter of debate (Gautier et al., 2001; Lüttge et al., 2003). Most of the models are based on total surface area measurements based on gas adsorption (Brunauer et al., 1938) or on geometrical constructions (Canals and Meunier, 1995; Colon et al., 2004; Le Gallo et al., 1998). Measurements of the surface area by vertical scanning interferometry, atomic force microscopy, laser confocal microscopy or X-ray tomography are sometimes proposed (e.g. Fredrich et al., 1993; Lüttge et al., 2003; Noiriel et al., 2004; Shiraki et al., 2000). However, the applicability of the experimental values in reactive transport models is limited, since the geometrical surface area strongly depends on the scale at which the process is observed. Nevertheless, expressions based on geometrical constructions remain the most practical to compute surface area changes in geological systems by modelling.

A number of different models based on geometrical constructions have been proposed to relate changes in mineral concentration (or porosity) to changes in reactive surface area (Emmanuel and Berkowitz, 2005;

Lichtner, 1988). The simplest representation of a porous medium is a package of spherical grains. If it can be assumed that the porous medium is composed of floating spherical grains, the reactive surface area can be expressed by:

$$S_r = S_{r0} \left(\frac{C}{C_0} \right)^{2/3} \quad (\text{Eq. 3})$$

where C is the mineral concentration, C_0 is the initial mineral concentration and S_{r0} the initial surface area. This model assumes a homogeneous decrease of the grain size with dissolution. Alternatively, it can be assumed that the porous medium is represented by floating spherical pores. Thus, an increase of the reactive surface area with dissolution is expected, according to the following law:

$$S_r = S_{r0} \left(\frac{C}{C_0} \right)^{-2/3} \quad (\text{Eq. 4})$$

A porous medium can also be represented as a cluster of particles, which dissociate as dissolution progresses, exactly as a sugar lump in a cup of coffee. This process is presented in Fig. 1, showing three steps: (a) the initial, aggregated medium of surface area S_{r0} , (b) dissociation of the particles causing a significant increase of the surface area, (c) dissolution of the individual particles whose surface area decreases with time. According to this model, the reactive surface area can be expressed by:

$$S_r = \left[S_{r0} + S_{rm} \left(1 - \left(\frac{C}{C_0} \right)^{n_1} \right)^{n_2} \right] \left(\frac{C}{C_0} \right)^{n_3} \quad (\text{Eq. 5})$$

where S_{rm} is the maximum surface area given by the sum of the surface areas of all individual particles, n_1 , n_2 and n_3 are empiric coefficients that depend on the geometry of the aggregate. For spherical grains, coefficient n_3 is equal to 2/3.

More complex models have also been proposed in the literature. However, the equations presented above already show the possible diversity among representations of reactive surface areas which can evolve in opposite ways. Although some authors have compared the results of experiments made with different models (Colon et al., 2004), the number of experimental studies remains small. Therefore, an effort should be made to identify the behaviour of reactive surface areas in natural systems and evaluate their impact on reactive transport.

2. Materials and methods

2.1. Rock sample

The rock is an Upper Miocene limestone, which was sampled in a borehole drilled in the Campos Basin in Mallorca (Balearic Islands, Spain). It is a pelsparite composed of round micritic peloids separated by secondary microsparitic cement (Fig. 2). The mineralogical composition of the sample was determined by X-ray diffraction (XRD). Only calcite was detected, but two different calcite morphologies were observed within the rock. Micrite is a microcrystalline calcite essentially composed of peloids and micritized fossiliferous material. Sparite is a granular palissadic and blocky calcite cement that probably formed through recrystallization of micrite mud and filling of primary interparticle pores. The proportions of micrite and sparite were estimated on a thin section to be around 60 % and 40 %, respectively. The porosity is a moldic secondary porosity that was formed by selective leaching of peloids, suggesting a porosity inversion process during diagenesis. Triple-weight porosity measurements give the rock a total porosity ϕ of 15.8 %, a connected porosity ϕ_c of 8.9 %, and a non-connected porosity ϕ_{nc} of 6.9 %.

2.2. Flow-through experiment

The fluid-flow apparatus is shown in Fig. 3. A cylindrical sample, 9 mm in diameter and 15 mm in length was prepared for the flow-through experiment. The core was silicon-coated and jacketed with a Teflon[®] membrane to seal its periphery. Then the sample was placed in the flow-through cell and saturated with water under vacuum.

The experiment was conducted at room temperature (about 20°C) during 15 hours. The inlet fluid used in the experiment was a $0.010 \pm 0.001 \text{ mol.l}^{-1}$ NaCl solution prepared from reagent-grade NaCl diluted in deionised water. The fluid, initially degassed, was maintained during the experiment at equilibrium with CO₂ at a partial pressure of $0.10 \pm 0.01 \text{ MPa}$ using a back-pressure regulator. The sample was subjected to the acidic fluid flow at a controlled flow rate of $100 \text{ cm}^3.\text{h}^{-1}$ ($2.78 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) by a dual-piston pump.

During the experiment, the confining pressure was maintained at the same fluid pressure at the sample inlet. The pressure at the inlet was measured with a Keller[®] sensor in the range of $0-0.3 \pm 0.00015 \text{ MPa}$. At the outlet, the pressure was kept constant at about 0.13 MPa by a back-pressure regulator to avoid CO₂ degassing in the circuit. At the inlet, the pH in the fluid was recorded continuously to detect potential CO₂ saturation changes ($\text{pH} = 3.9 \pm 0.1$). The different parameters were recorded continuously by a Keithley KPCI-3116 acquisition card monitored with a Labview[®] program.

Permeability measurements were conducted by measuring the pressure difference ΔP between the sample inlet and outlet. According to Darcy's law, ΔP is directly related to the permeability of the sample, k , by:

$$k = -\mu \times L \times Q / (S \times \Delta P) \quad (\text{Eq. 6})$$

where L is the length of the sample in the flow direction (m), S is the section of the sample (m^2) Q the volumetric flow rate ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), and μ is the dynamic viscosity of the fluid ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Permeability values are reported in Darcy units ($1 \text{ D} \approx 0.987 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$).

2.3. X-ray microtomography

The geometry of the sample was characterized by X-ray microtomography (XMT) at the European Synchrotron Radiation Facility ID19 beamline (Grenoble, France). The XMT method is based on a 3D reconstruction from a thousand 2D radiographs of the X-ray attenuation properties of the various materials forming an object. As air and calcite in the rock have different elemental compositions with distinct atomic mass, their attenuation properties are different. Therefore, they can easily be differentiated on the radiographs, and thus on the 3D images. However, the two calcite phases (i.e. micrite and sparite) are not clearly distinguishable because they have approximately the same density and chemical composition.

The optical system used in the experiment provides a spatial resolution of $4.91 \mu\text{m}$ (pixel size) for an optical resolution of $6 \mu\text{m}$. One thousand and two hundred projections (radiographs) of the sample were taken every 0.15 degree for an angle θ ranging from 0 to 180 degrees, as the specimen sat on a rotation stage. Three data sets were collected, before the experiment (time t_0), after 9 hours of the flow-through experiment (t_1) and at the end of the experiment, i.e. after 15 hours (t_2). As the camera field is shorter than the height of the sample, only the upper part close to the inlet was scanned. Volume reconstruction was done with a back-projection algorithm (Herman, 1980). The reconstruction provides 3D images of the X-ray absorption by the different materials in the sample. Each data set is $2048 \times 2048 \times 1728$ voxels. A voxel is defined as a pixel cubed and is represented as a volume of $4.91 \times 4.91 \times 4.91 \mu\text{m}^3$. A more detailed description of the XMT acquisition procedure and image processing can be found in Noiriel et al. (2007).

2.4. Analysis of 3D geometry with X-ray microtomography

By using appropriate image processing it is possible to accurately quantify parameters characterizing the sample geometry, i.e., porosity distribution, pore connectivity and geometric surface area of the fluid-rock interface. To do this, the images must be segmented; that is, the voxels belonging to the pore space must be distinguished from those belonging to the solid matrix. As data are noisy, a simple segmentation based on a threshold value would lead to significant errors. Thus, a segmentation technique based on region growing was preferred (Gonzales and Woods, 1992). Before the segmentation procedure, the data sets were normalized through a linear interpolation procedure to achieve consistency within a dynamic range of intensity values on the different images. The noise was reduced by running a 3D median filter. Then, the different parameters for segmentation were chosen by visual inspection of the grey-level histogram,

and the results were validated by comparison of the segmented volumes with the grey-scale ones. During the whole segmentation procedure, the parameters were kept constant for each data set to ensure a better representativeness of the results.

After segmentation, the total porosity of the sample ϕ is simply the ratio of the pore space to the total number of voxels. The local porosity $\phi(z)$ can also be calculated for each slice along the flow axis. The surface area (m^2) of the porous medium is defined as the number of fluid-rock edge pixels N_{pix} multiplied by the pixel surface area ($S_{pix} = 4.91 \times 4.91 \mu\text{m}^2$). The geometric surface area normalized to the volume of the porous medium is defined by:

$$S_{geo} = \sum_{V_T} N_{pix} \times S_{pix} / V_T \quad (\text{Eq. 7})$$

with V_T the volume of the sample. Here, S_{geo} ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) denotes the geometric surface area of both connected and non-connected pores for micrite and sparite. The geometric surface area used in numerical models is often expressed as a function of the mineral volume (or mass) or of the pore volume. The geometric surface area is related to the pore volume by:

$$S_{geo}^* = \sum_{V_T} N_{pix} \times S_{pix} / (\phi \times V_T) \quad (\text{Eq. 8})$$

with S_{geo}^* in $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$.

2.5. Measurement of major and minor elements by ICP-AES and ICP-MS

Concentration of Ca, Mg, Na, K and Si in the outlet solution was measured by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), whereas Sr, Ba, Li, B, Mn, Rb elemental composition was measured by inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS). Aqueous samples were acidified with nitric acid ($\text{pH} < 2$) prior to analysis. Calibration standards were prepared from commercial stock solutions. Sample spike and replicate analyses were performed to ensure accuracy and precision of the analyses. The calibration was verified continuously with a standard solution to monitor the instrument performance. The accuracy of the measurements is less than 2 %.

The porosity changes were estimated from Ca amounts removed by the fluid flowing through the sample. Because the rock consists almost entirely of calcite, the porosity at time t_i is given by:

$$\phi_{Ca}(t_i) = \phi_0 + (Q \times \nu_{cal} / V_T) \int_{t=t_0}^{t=t_i} \Delta\text{Ca} dt \quad (\text{Eq. 9})$$

with ϕ_{Ca} the sample porosity calculated from chemical analyses, ϕ_0 the initial sample porosity (at t_0), ν_{cal} the molar volume of calcite ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), ΔCa the variation in calcium concentration between the inlet and

the outlet of the sample (mol.m^{-3}). The chemical flux (mol.s^{-1}) of the species C_i released by the sample is given by:

$$F_{C_i} = Q \times \Delta C_i \quad (\text{Eq. 10})$$

with ΔC_i the variation in C_i concentration between the inlet and the outlet of the sample (mol.L^{-3}).

2.6. Secondary ion mass spectroscopy and ion microprobe analysis

The distribution of the minor element (Mg) and trace elements (B, Mn, Fe, Sr, and Ba) in the micrite grains and the sparite cement are determined by secondary ion mass spectrometry (SIMS) technique, using a Cameca IMS6f instrument. Sputterization of a gold-coated sample by a primary beam of $^{16}\text{O}^-$ ions yields secondary ions which are analysed in the mass spectrometer. The primary beam is accelerated by a total field of 17 kV for a total intensity of around 100 nA, and rastered over a $50 \times 50 \mu\text{m}$ wide surface, resulting in a flat-bottomed crater in the analysed area. Secondary ions collected through the immersion lens are subsequently filtered in position using a transfer lens and field aperture settings. The resulting analysed area is $15 \mu\text{m}$ in diameter. Isobaric polynuclear interferences are resolved by using high-energy ions (120 eV for $^{44}\text{Ca}^+$ and $^{88}\text{Sr}^+$, 60 eV for $^{11}\text{B}^+$, $^{12}\text{C}^+$, $^{26}\text{Mg}^+$, $^{55}\text{Mn}^+$, $^{54}\text{Fe}^+$, and $^{138}\text{Ba}^+$). Ion counting is performed sequentially with counting times ranging from 5 to 20 s, with 3 or 4 sequences in each analysis. A two-step data reduction process is applied to raw data. Intensity ratios with $^{44}\text{Ca}^+$ as the internal standard are derived by interpolation for signal-drift correction and later transformed into atomic ratios using external standards. The element concentration was computed by normalization of the sum of oxides to 100 % because all major elements were analysed. The main external standard was a calcite sample (Iana9), displaying chemical heterogeneity of less than 2 % for most elements (8 % for iron). In addition, an aragonite grain was used as standard for C, Mg, and Sr. The composition of calcite Iana9 was determined by instrumental neutron activation analysis and its homogeneity checked by SIMS. Specifically, the boron concentration was derived from SIMS analyses by comparison with silicate glasses and must be considered as semi-quantitative. The analytical accuracy determined from counting statistics and sequence repeats ranges from 0.5-2 % for B, Mg and Sr, to 2-3 % for Mn and Fe and to 2-6 % for Ba.

3. Results

3.1. Minor and trace element chemistry of the rock sample

SIMS analyses show that the abundance of minor and trace elements allows us to distinguish micrite from sparite, which have different chemical signatures. The partitioning of minor and trace elements between the two calcites depends on the crystallization conditions, such as temperature, precipitation rate, lattice

structure of the element, growth step and various features of water composition, e.g. ionic strength and residence time (Plummer, 1977; Reeder, 1996).

The results of the SIMS analysis of various calcite grains are presented in Table 1. Abundance of Sr, B, Fe, Mg and Ba appears particularly discriminatory between the two calcites, while Mn concentrations overlap substantially. In particular, the sparite is the one most enriched in Sr, whose concentration is 9 times higher than in micrite. The strontium is incorporated into the calcite through substitution for Ca^{2+} in the lattice (Pangitore et al., 1992), forming a dilute solid solution. On the other hand, the micrite is more enriched in B, Fe, Mg and Ba, and displays more heterogeneous distribution for all analysed elements.

The Ca concentration close to $40 \cdot 10^3$ ppm indicates a relative purity of the sparite calcite, whereas the lower abundance of Ca in the micrite suggests that this phase contains a small proportion of minerals that differ from calcite. Observations by Scanning Electron Microscopy (SEM) show that the residues are predominantly clay minerals, which are common in micrite. Compared to calcite, some elements may be preferentially incorporated in the clay structure, because of the ionic substitutions that may occur in the octahedral and tetrahedral sheets, or in the interlayer of the clays. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) analysis indicates that the clay minerals are enriched in Fe and K. In addition, cations such as B^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} or Rb^{2+} can also be found in the interlayer (Meunier, 2005; Velde, 1995). It is worth noting that Ba may be ubiquitous in calcite and clay minerals, but it is not possible to measure its concentration in each mineral.

The minor and trace elements are incorporated into calcite to form a solid solution. Assuming that Ca, Sr and Ba elements exist only in the calcite lattice, the two calcites can be defined as calcite - SrCO_3 - BaCO_3 solid solutions with the formula: $(\text{Ca}_{1-x-y}, \text{Sr}_x, \text{Ba}_y)\text{CO}_3$. Then, the composition of the two calcites is determined, i.e. $\text{Ca}_{0.998585}\text{Sr}_{0.001407}\text{Ba}_{0.000008}\text{CO}_3$ for sparite, and $\text{Ca}_{0.999809}\text{Sr}_{0.000166}\text{Ba}_{0.000025}\text{CO}_3$ for micrite.

3.2. Porosity and permeability changes

The initial porosity of the sample ϕ_0 is determined from XMT at t_0 . Values of porosity calculated from the mass balance (Eq. 9) and XMT are reported in Fig. 4a, as well as the permeability. The porosity determined by XMT increases from 20.3 % at t_0 , to 24.7 % and 30.2 % at t_1 and t_2 , respectively. The XMT-measured porosity is in good agreement with the porosity calculated from the mass balance, which reaches 25.3 % and 29.7 % at t_1 and t_2 , respectively. The local porosity change along the flow axis is also computed, by calculating averaged porosity for each 3D image cross-section normal to the flow direction (Fig. 4b). As shown in Fig. 5, dissolution occurs in areas where the pore connectivity is the highest, and the variable porosity distribution reflects the spatial heterogeneities initially present in the rock. In addition, porosity changes are not evenly distributed, and the porosity increase is slightly higher near the

sample inlet (Fig. 4b). Indeed, both the saturation index and the pH increase in the sample as the reaction progresses toward equilibrium, and the dissolution rate of calcite progressively decreases, which explains why the porosity increase is higher close to the inlet.

The permeability increases from 220 to 680 mD between t_0 and t_1 . The increase is stronger at the beginning of the experiment and becomes more progressive. A large increase is observed after 8.5 hours of experiment, probably indicating the breakthrough of the dissolution front. A great permeability increase is also observed during the re-saturation of the sample after t_1 , which is probably due to sample damage. Thus, the precision of the sensors did not enable to measure k between t_1 and t_2 . Micrite grain unhooking and displacement was, in fact, observed in some pores.

3.3. Solution chemistry

The chemical composition of the outlet solution is directly related to the relative contribution to the dissolution process by the sparite and the micrite. The temporal evolution of the concentrations in the outlet solution during the dissolution experiment is presented in Table 2. The outlet solution concentrations change with time according to two distinct trends. The concentrations of dissolved Ca, Mg and Sr increase throughout the experiment, whereas the concentrations of Ba and Rb decrease (Fig. 6). The pH rises to 5.6 ± 0.1 at the sample outlet. The outlet solution remains highly undersaturated with respect to calcite; the saturation index of calcite Ω_{cal} calculated using CHESS (van der Lee, 1998) from the Ca concentration at the sample outlet varies between -2.4 and -1.8.

3.4. Surface area changes

3.4.1. Geometric surface area

Measurements of the geometric surface area with XMT do not reveal any major changes in the fluid-rock interface area with time. The weak point in the XMT method is that the surface areas of micrite and sparite cannot be distinguished on the 3D images, and the geometric surface area represents the whole surface area of the void-mineral interface. The geometric surface area S_{geo}^* related to the pore volume decreases from 120.1 at t_0 to 94.8 and 75.4 $\text{m}^2 \cdot \text{l}^{-1}$ at t_1 and t_2 , respectively. These changes are explained by a decrease in calcite mass and an increase in the pore volume as porosity increases. The changes in geometric surface area S_{geo} are small, from 24.0 at t_0 , to 23.1 and 22.5 $\text{m}^2 \cdot \text{l}^{-1}$ at t_1 and t_2 , respectively. These results indicate that the fluid-rock interface area hardly changes at all.

Observations of the XMT images reveal that the pore-size of sparite crystals increases, whereas the pore-size of micrite grains decreases (Fig. 7a,b,c). As a first approximation, micrite grains can be viewed as spheres whose radius decreases and the sparite crystals as volumes surrounded by spherical pores whose

radius increases (Fig. 7d). Pore smoothing and connectivity also increase, which explains why the overall geometric surface area decreases while the pore size increases.

3.4.2. Reactive surface area

An increase of Ca released at the sample outlet indicates an increase in the overall calcite dissolution rate with time. With a constant flow rate, only two mechanisms can cause changes in the concentration and flux of Ca at the sample outlet. The first one is the kinetics of calcite dissolution (Eqs. 1 and 2), which depends on the saturation index of the solution, pH, P_{CO_2} , catalyser and inhibitor effects, and reactive surface area. The second is the mass transfer of the elements, which depends on advection, dispersion and diffusion. Changes in porosity can affect transport by changing the flow paths and the local fluid velocities. However, if mass-transfer changes affected the chemical flux, the Ca, Sr and Ba concentrations would change in the same proportions. But Ca, Sr and Ba concentrations vary non-proportionally during the experiment (Fig. 6). Changes in the Sr:Ca and Ba:Ca concentration ratios in the outlet solution indicate that the dissolution rates of micrite and sparite are different in time, which cannot be attributed to mass transfer effects but to chemical processes. Assuming that the changes in porosity and permeability do not notably affect the mass transfer in the sample (i.e., the mass transfer is in steady-state) and that the two calcites theoretically obey the same kinetic dissolution law, changes in Ca and trace-element concentrations can only be attributed to changes in the reactive surface area of micrite and sparite. A decrease in Ba, B and Rb may indicate that the reactive surface area of micrite decreases, while a large increase in Sr concentration may suggest that the reactive surface area of sparite increases.

It is difficult to measure the absolute size of the reactive surface area by chemical analysis, because the rate of calcite dissolution varies as long as calcite is being dissolved in the sample and the local pH and saturation index change. Nevertheless, it is possible to determine the variations of the reactive surface area with time. The changes in Ca and Sr concentrations in the outlet solution are distinctly different, denoting that the contributions by micrite and sparite to the overall dissolution differ. The proportion of micrite and sparite surface area that contributes to the chemical reaction can be deduced from the chemical composition of the two solid solutions forming the sparite and the micrite, by solving the system of equations:

$$\begin{cases} x \text{Ca}_{(mic)} + y \text{Ca}_{(spar)} = \text{Ca}_{(tot)} \\ x \text{Sr}_{(mic)} + y \text{Sr}_{(spar)} = \text{Sr}_{(tot)} \end{cases} \quad (\text{Eq. 11})$$

where x and y are the fraction of micrite and sparite reactive surface area involved in the chemical reaction, respectively; $\text{Ca}_{(mic)}$, $\text{Ca}_{(spar)}$, $\text{Ca}_{(tot)}$ are the concentrations of calcium released by the micrite,

the sparite and the outlet solution, respectively, and $Sr_{(mic)}$, $Sr_{(spar)}$, $Sr_{(tot)}$ are the concentrations of strontium released by the micrite, the sparite and the outlet solution, respectively.

Results are shown in Fig. 8a. At the beginning of the experiment, the reactive surface area of the micrite contributes 96 % to the reaction, for only 4 % of the reactive surface area of the sparite. In other words, 96 % of the calcium flux ($F_{Ca(tot)}$) in the outlet solution come from micrite dissolution, and only 4 % from the sparite. The contribution by the micrite reactive surface area to the reaction decreases progressively whereas the sparite contribution increases. At the end of the experiment, the surface area of micrite contributes 37 % to the reaction, for 67 % of the sparite surface area. The flux of Ca from micrite $F_{Ca(mic)}$ and sparite $F_{Ca(spar)}$ are given by:

$$F_{Ca(mic)} = x F_{Ca(tot)} \quad (\text{Eq. 12})$$

$$F_{Ca(spar)} = y F_{Ca(tot)}$$

The results are presented in Fig. 8b. Changes in fluxes are directly related to the changes in the reactive surface area of micrite and sparite. $F_{Ca(mic)}$ increases during 5 hours and then decreases, indicating that the changes in reactive surface area of micrite are parabolic in time. $F_{Ca(spar)}$ increases continuously after 1 hour of the experiment, from $1.16 \cdot 10^{-9}$ to $3.49 \cdot 10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}$, indicating a large increase in the reactive surface area of sparite.

4. Numerical modelling of reactive transport

A numerical model was used to resolve the reactive transport problem discussed above, by integrating a quantitative analysis of the reactive surface area changes. The simulations were performed using HYTEC, a reaction-transport numerical code (van der Lee et al., 2003). The code is based on the resolution of coupled equations describing mass conservation and solute transport. It provides feedback on the influence of porosity changes on permeability, reactive surface area and diffusion coefficient changes. Possible chemical reactions include surface complexation, cation exchange, and precipitation / dissolution of minerals (in equilibrium or according to kinetic laws). Different surface models (Eqs. 3 to 5) are used to investigate the effects of variable reactive surface areas on reactive transport.

The system consists of a one-dimensional parallelepiped column, 15 mm in length, representing the limestone sample. The column is discretized into 15 regularly spaced grid blocks. The volume of the column is set at that of the cylindrical sample (954 mm^3). Thus, the domain has a dimension of $15 \times 0.064 \text{ mm}^2$ ($\times 1 \text{ m}$ in the third dimension). A flux-segment is defined at the outlet of the column in order to

calculate the chemical flux F_{C_i} (mol.s⁻¹) of the different species through the surface of the modelled domain.

The column represents a porous limestone with a porosity of 20.3 % and a hydraulic conductivity of $2.2 \cdot 10^{-3}$ m.s⁻¹. The limestone is composed of two different calcite solid solutions with the chemical compositions of micrite and sparite (see section 3.1). The two calcite-SrCO₃-BaCO₃-minerals are introduced into the CTDp (Common Thermodynamic Database Project) thermodynamic database (van der Lee and Lomenech, 2004; van der Lee, <http://www.ctdp.ensmp.fr>, 2004). The thermodynamic equilibrium constant of these new minerals is set equal to the calcite equilibrium constant, as the two solid solutions have low Sr and Ba contents. This assumption is valid under highly undersaturated conditions, while dissolution of the calcite solid solution is congruent, i.e., one mole of dissolved (Ca_{1-x-y}, Sr_x, Ba_y)CO₃ mineral produces 1-x-y, x, and y moles of Ca, Sr and Ba, respectively. An artificial, non-reactive tracer is also added to each of the two calcites to distinguish the concentrations of Ca, Sr and Ba released by the micrite from those released by the sparite during congruent dissolution of the two solid solutions. The tracer does not affect the thermodynamic equilibrium or kinetic law.

The initial fluid in the column is in equilibrium with calcite at atmospheric partial pressure of CO₂ ($P_{CO_2} = 10^{-4.5}$ MPa, pH = 8.32). The inlet fluid is water + 0.01 M NaCl equilibrated with 1 bar partial pressure of CO₂ ($P_{CO_2} = 0.1$ MPa). The fluid is injected at a constant flow rate ($Q = 100$ cm³.h⁻¹), corresponding to a Darcy flux boundary condition of $4.4 \cdot 10^{-4}$ m.s⁻¹ at the column inlet. Consequently the system is highly advective. The diffusion coefficient of the aqueous species is $7.9 \cdot 10^{-10}$ m².s⁻¹, which corresponds to the diffusion coefficient of Ca²⁺ in water (Li and Gregory, 1974). The longitudinal dispersivity is set at 0.1 mm.

Mineral dissolution is considered kinetically constrained (Eq. 1). The kinetic-rate formulation by Plummer et al. (1978) (Eq. 2) is used for both micrite and sparite. The changes in reactive surface area of micrite and sparite were modelled. A total of three simulations were carried out with different reactive surface models. The first model represents a constant reactive surface area. The second one is based on spherical grain reduction and spherical pore growth (Eqs. 3 and 4). The third is a “sugar-lump” model (Eq. 5). The simulations are run for 15 hours. In order to check the effects of reactive surface area changes, the porosity and permeability are kept constant during the simulations in order to separate the effect of reactive surface area changes from the possible feedback effect due to porosity and permeability changes. A first attempt is to reproduce the available experimental observations, i.e. the composition of the solution at the outlet, the chemical flux and the variation of reactive surface area for both micrite and sparite.

4.1. Constant-surface area model

The first simulation was run assuming that micrite and sparite have constant reactive surface areas. In order to fit the experimental concentration and flux at the beginning of the flow-through experiment, the size of reactive surface area S_{r0} was initially adjusted to $6.50 \text{ m}^2.\text{l}^{-1}$ for micrite and $0.25 \text{ m}^2.\text{l}^{-1}$ for sparite. As determined from the experiment, micrite represents 96 % of the total surface area and sparite 4 %. Because the limestone consists of 60 % micrite and 40 % sparite (see section 2.1), the reactive surface area normalized to the mineral volume is equal to $5.42 \text{ m}^2.\text{l}^{-1}$ and $0.31 \text{ m}^2.\text{l}^{-1}$ for micrite and sparite, respectively.

Results are presented in Fig. 9. Initial concentrations and flux are well reproduced for Ca and Sr, but overestimated for Ba. However, Ba cannot be considered a reliable tracer of the calcite dissolution in the micrite, because a significant amount of Ba can be associated with the clays, whose dissolution rate is about 10^{-6} times lower than that of calcite under acidic conditions (Köhler et al., 2003). Consequently, micrite may contain less Ba in the calcite lattice than previously assumed (see section 3.1).

Steady-state dissolution rates are achieved rapidly because the reactive surface area neither increases nor decreases with dissolution. As a result, the concentrations and fluxes are constant with time. Thus, the constant-surface area model is unable to reproduce the experimental observations.

4.2. Spherical-grain-and-pore model

The second simulation was run under the hypothesis that micrite can be approximated by spherical grains and sparite by crystals surrounding spherical pores. The size of the reactive surface area is initially kept at $6.5 \text{ m}^2.\text{l}^{-1}$ for micrite and $0.25 \text{ m}^2.\text{l}^{-1}$ for sparite. Equations 3 and 4 describe the changes in reactive surface area of the spherical micrite grains and the spherical pores surrounding the sparite, respectively. The reactive surface area of micrite decreases as dissolution occurs, whereas the reactive surface area of micrite increases. As shown in Fig. 10, this geometrical model also fails to reproduce the experimental results. The decrease in micrite and increase in sparite reactive surface areas are both too weak. As the participation of the micrite surface area is dominant in the overall reaction, Ca and Sr concentrations at the outlet decrease continuously instead of rising.

4.3. Sugar-lump model

A best fit of the measured Ca and Sr concentrations and flux is obtained by the sugar-lump model. The size of the reactive surface area is initially the same as previously. Coefficients S_{rm} , n_1 , n_2 and n_3 in equation 5 are equal to 29, 1.0, 2.0, 0.9 for sparite and to 9.0, 0.8, 5.0, 1.7 for micrite, respectively. The results, presented in Fig. 11, are in good agreement with the experimental Ca and Sr concentrations at the sample outlet, even if second-order variations cannot be reproduced. The reactive surface area of the two

calcites doubles during the experiment, from $6.75 \text{ m}^2.\text{l}^{-1}$ (t_0) to $12 \text{ m}^2.\text{l}^{-1}$ (t_2). The micrite reactive surface area first increases from 6.5 to $8 \text{ m}^2.\text{l}^{-1}$, and subsequently decreases to $5 \text{ m}^2.\text{l}^{-1}$. The sparite reactive surface area increases from 0.25 to $7 \text{ m}^2.\text{l}^{-1}$. The sugar-lump model is able to reproduce the large increase in reactive surface area of sparite and the parabolic variation in reactive surface area of micrite.

5. Discussion

The micrite reactive surface area is 17 times greater than that of sparite at the beginning of the experiment. This difference may stem from the grain size in the two calcites (Fig. 2b): the smaller the grain size, the higher the reactive surface area (Hodson, 2006). Moreover, the micrite displays higher interparticle micro-porosity than the sparite, so that the surface area in contact with the fluid may be larger.

There is a great difference between the geometric surface areas measured by XMT and the reactive surface areas determined from chemistry. For instance, the reactive surface area of both calcites doubles during the experiment, whereas the geometric surface area decreases. It is not surprising that S_r and S_{geo}^* are different, because, generally, the whole surface area is not reactive. However, it was not expected that S_{geo}^* would be higher than S_r . There are two possible reasons for this difference. Firstly, the fact that XMT is used here to measure the whole surface area of the pores (i.e. surface area of both connected and unconnected pores), which is greater than the surface area in contact with the flowing aqueous phase. Although a method has already been developed to distinguish a reactive from a non-reactive surface area in the use of XMT (Noiriel et al., 2005), the procedure involves a precise 3D registration of the different images in a common coordinate system. In this study, the method failed to give accurate results because of the strong rock heterogeneity. Secondly, XMT is not able to capture the geometry at the micro-scale because of its weak spatial resolution. Thus, the individual sparite and micrite crystals, the grain boundaries and the micro-porosity are not distinguishable on the images. Processes responsible for reactive-surface area changes may be active at a scale which is smaller than what can be measured with a resolution of about $5 \mu\text{m}$ using XMT.

Reactive transport simulations demonstrated that the spherical-grain-and-pore model failed to describe the experiment, whereas the sugar-lump model produced the best fit of the experimental data. The spherical-grain-and-pore model was unable to reproduce the large changes in the reactive surface areas of micrite and sparite, while this model seems to be more realistic in representing the mineral distribution within the rock using XMT (Fig. 5). Colon et al. (2004) also reported a greater increase in reactive surface area than predicted with a geometric model of packed spheres during a Fontainebleau sandstone dissolution experiment. The authors attributed the differences to the roughness of the quartz grains and the opening of

new pore voids. Despite the smoothing of the euhedral sparite crystals observed in our experiment, which aims at decreasing S_r , the substantial increase in pore connectivity may explain the observed large increase. The connectivity increase can be observed at two scales: (1) between two pores (Fig. 5) and (2) inside a pore. Indeed, the micro-porous boundaries between sparite crystals can be progressively invaded by the flowing fluid as dissolution occurs, thus progressively dislocating the crystals and increasing the reactive surface area. Taking this process into consideration, the sugar-lump theory appears well suited to describing the dissolution process in both micrite and sparite (Fig. 1) when the processes are studied at the micron scale.

6. Conclusion

The relation between the increasing dissolution rate of two types of calcite, namely micrite grains and sparite crystals, and the time of chemical alteration was investigated in a porous limestone during an acidic-water flow-through experiment. Measurements of some minor and trace elements both in the minerals and the outlet solution appear to be useful to better understand the fluid-rock interactions in multi-mineral rocks. The results show the kinetic control exerted by the calcite reactive surface area of the overall dissolution rate, while the permeability increase and flow localisation seem to have negligible effects on the mass transfer process within the rock.

The calcite grain size, the mineral spatial distribution and the pore connectivity strongly influence the reactive surface area changes during the dissolution experiment. The Damköhler number can also certainly influence the geometric surface area by influencing the size and number of new dissolution pathways that were developed within the sample. The micrite reactive surface area exhibits parabolic changes, whereas that of sparite greatly increases with time. Although a geometric surface area determined by XMT and one determined from chemistry measurements are different and not correlated, the XMT method is useful for observing geometry changes and interpreting the experimental results.

The results underline the problem of the applicability of geometrical models to computing surface area changes in natural systems. Predictions based on ideal spherical-grain and spherical-pore geometries fail to reproduce experimental data, even if this model seems to give the best representation of the porous sample geometry at the scale of XMT observation. Processes responsible for reactive surface- area changes may act at a scale smaller than what can be measured with the XMT resolution. A good fit of the experimental data is obtained with a sugar-lump model. The sugar-lump representation is coherent with the SEM observations at the microscopic scale. Boundaries between sparite crystals, whose surface area is not measurable with XMT, can greatly increase the reactive surface area as fluid progressively invades the initially non-connected porous network.

This study highlights the need for future experimental and numerical studies in the field of reactive transport. The results have important implications for the interpretation and modelling of reactive surface area changes during reactive transport. They suggest that the variations in reactive surface area of minerals can significantly influence the reactive transport properties within a rock, but these variations are more complex than what might be deduced from a simplified geometric assemblage. However, this experiment only constitutes a first approach with such limitation of sample scale and time duration inherent to laboratory experiments. It would be interesting to follow reactive transport and reactive surface area changes on the long range, particularly close to the equilibrium, where calcite precipitation can be expected. The upscaling of reactive surface areas from the microscopic to the macroscopic scale remains also a matter of debate. The next step is connecting microscopic scale reactive transport modeling to the XMT data, in order to quantify the effective surface of reaction (Noiriel et al., 2004), since surface area distributed along major flow pathways will be more important than surface area in either disconnected pores or in smaller pathways that do not accommodate as much fluid flow, i.e. where diffusive transport is dominant compared to advection.

Acknowledgments

Funding for this work was provided through the European Commission contract RDG (EKV-2001-00091 Alliance) and the French ministry of Research (MENRT Grant to C. Noiriel). Use of the European Synchrotron ID19 Source was supported by the EU under project ME680. S. Pourtalès and C. Nevado (University of Montpellier) are thanked for their assistance with ICP-MS and preparation of thin sections. The reviewers are also thanked for their constructive comments and contributions.

References

- Bachu, S., Adams, J.J., 2003. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution. *Energy Convers. Manag.*, 44(20): 3151-3175.
- Bernard, D., 2005. 3D quantification of pore scale geometrical changes using synchrotron computed microtomography. *Oil and Gas Sci. Tech.*, 60(5): 747-762.
- Brosse, E., Magnier, C., Vincent, B., 2004. Modelling fluid-rock interaction induced by the percolation of CO₂-enriched solutions in core samples: the role of reactive surface area. *Oil and Gas Sci. Tech.*, 60(2): 287-306.

- Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E.A., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60: 309-319.
- Canals, M., Meunier, J.D., 1995. A model for porosity reduction in quartzite reservoirs by quartz cementation. *Geochim. Cosmo. Acta*, 59(4): 699-709.
- Colon, C.F.J., Oelkers, E.H., Schott, J., 2004. Experimental investigation of the effect of dissolution on sandstone permeability, porosity, and reactive surface area. *Geochim. Cosmo. Acta*, 68(4): 805-817.
- Daccord, G., Lietard, O., Lenormand, R., 1993. Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid: 1. model for the wormholing phenomenon. *Chem. Eng. Sci.*, 48(1): 169-178.
- Emmanuel, S., Berkowitz, B., 2005. Mixing-induced precipitation and porosity evolution in porous media. *Ad. Water Res.*, 28(4): 337-344.
- Flukiger, F., Bernard, D., 2008. A new numerical model for pore scale dissolution of calcite due to CO₂ saturated water flow in real rocks: Principles and first results. *Chem. Geol.*, this issue.
- Fogler, H.S., Rege, S.D., 1987. Network model for straining dominated particle entrapment in porous media. *Chem. Eng. Sci.*, 42: 1553-1564.
- Fredrich, J.T., Digiovanni, A.A., Noble, D.R., 2006. Predicting macroscopic transport properties using microscopic image data. *JGR*, 111(B3): doi10.1029/2005JB003774.
- Fredrich, J.T., Greaves, K.H., Martin, J.W., 1993. Pore geometry and transport properties of Fontainebleau sandstone. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Science & Geomechanics Abstracts*, 30(7): 691-697.
- Gautier, J.M., Oelkers, E.H., Schott, J., 2001. Are quartz dissolution rates proportional to BET surface areas? *Geochim. Cosmo. Acta*, 65(7): 1059-1070.
- Glassley, W.E., Simmons, A.M., Kercher, J.R., 2002. Mineralogical heterogeneity in fractured, porous media and its representation in reactive transport models. *Applied Geochemistry*, 17(6): 699-708.
- Golfier, F., Zarcone, C., Bazin, B., Lenormand, R., Lasseux, D., Quintard, M., 2002. On the ability of a Darcy-scale model to capture wormhole formation during the dissolution of a porous medium. *J. Fluid Mech.*, 457: 213-254.
- Gonzales, R.C., Woods, R.E., 1992. Digital image processing. Addison-Wesley Publishing Compagny, 716 pp.
- Helgeson, H.C., Murphy, W.M., Aagaard, P., 1984. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area and the hydrolysis of feldspar. *Geochim. Cosmo. Acta*, 48(12): 2405-2432.
- Herman, G.T., 1980. Image reconstruction from projections: fundamentals of computerized tomography. Academic Press, New York, 316 pp.

- Hodson, M.E., 2006. Does reactive surface area depend on grain size? Results from pH 3, 25°C far-from-equilibrium flow-through dissolution experiments on anorthite and biotite. *Geochim. Cosmo. Acta*, 70(7): 1655-1667.
- Hoefner, M.L., Fogler, H.S., 1998. Pore evolution and channel formation during flow and reaction in porous media. *AIChE Journal*, 34(1): 45-53.
- Holloway, S., 1997. An overview of the underground disposal of carbon dioxide. *Energy Convers. Manag.*, 38: 103-108.
- Jamtveit, B., Yardley, B.W.D. (Editors), 1997. Fluid flow and transport in rocks: Mechanisms and effects. Chapman and Hall, London, 319 pp.
- Kaufmann, G., Braun, J., 1999. Karst aquifer evolution in fractured rocks. *WRR*, 35(11): 3223-3238.
- Köhler, S., Dufaud, F., Oelkers, E.H., 2003. An experimental study of illite dissolution rates as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. *Geochim. Cosmo. Acta*, 67: 3583-3594.
- Lasaga, A.C., Kirkpatrick, R.J. (Editors), 1981. Kinetics of geochemical processes, 398 pp.
- Le Gallo, Y., Bildstein, O., Brosse, E., 1998. Coupled reaction-flow modeling of diagenetic changes in reservoir permeability, porosity and mineral composition. *J. Hydro.*, 209: 366-388.
- Li, L., Peters, C.A., Celia, M.A., 2007. Effects of mineral spatial distribution on reaction rates in porous media. *WRR*, 43(1): doi10.1029/2005WR004848.
- Li, L., Steefel, C.I., Yang, L., 2008. Scale dependence of mineral dissolution rates within single pores and fractures. *Geochim. Cosmo. Acta*, 72(2): 360-377.
- Li, Y.H., Gregory, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and deep-sea sediments. *Geochim. Cosmo. Acta*, 38: 703-714.
- Lichtner, P.C., 1988. The quasi-stationary state approximation to coupled mass transport and fluid-rock interaction in a porous medium. *Geochim. Cosmo. Acta*, 52: 143-165.
- Lichtner, P.C., Steefel, C.I., Oelkers, E.H. (Editors), 1997. Reactive transport in porous media. Mineralogical Society of America, 438 pp.
- Lüttge, A., Winkler, U., Lasaga, A.C., 2003. An interferometric study of dolomite dissolution: A new conceptual model for mineral dissolution. *Geochim. Cosmo. Acta*, 67(6): 1099-1116.
- Meile, C., Tuncay, K., 2006. Scale dependence of reaction rates in porous media. *Ad. Water Res.*, 29(1): 62-71.
- Meunier, A., 2005. *Clays*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 472 pp.
- Noiriel, C., Bernard, D., Gouze, P., Thibaut, X., 2005. Hydraulic properties and microgeometry evolution in the course of limestone dissolution by CO₂-enriched water. *Oil and Gas Sci. Tech.*, 60(1): 177-192.

- Noiriel, C., Gouze, P., Bernard, D., 2004. Investigation of porosity and permeability effects from microstructure changes during limestone dissolution. *Geophys. res. lett*, 31(24): L24603, doi:10.1029/2004GL021572.
- Noiriel, C., Madé, B., Gouze, P., 2007. Impact of coating development on the hydraulic and transport properties in argillaceous limestone fracture. *WRR*, 43: W09046, doi:10.1029/2006WR005379.
- Pingitore, N.E., Lytle, F.W., Davies, B.M., Eastman, M.P., Eller, P.G., Larson, E.M., 1992. Mode of incorporation of Sr²⁺ in calcite - Determination by X-ray absorption-spectroscopy. *Geochim. Cosmo. Acta*, 56(4): 1531-1538.
- Plummer, L.N., 1977. Defining reactions and mass transfer in part of the Floridan aquifer. *WRR*, 13: 801-812.
- Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., Parkhurst, D.L., 1978. The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5° to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. *Am. J. Science*, 278: 179-216.
- Reeder, R.J., 1996. Interaction of divalent cobalt, zinc, cadmium, and barium with the calcite surface during layer growth. *Geochim. Cosmo. Acta*, 60(9): 1543-1552.
- Renard, F., Gratier, J.P., Ortoleva, P., Brosse, E., Bazin, B., 1998. Self-organization during reactive fluid flow in a porous medium. *Geophys. res. lett*, 25(3): 385-388.
- Schechter, R.S., Gidley, J.L., 1969. The change in pore size distribution from surface reactions in porous media. *Aiche Journal*, 15: 339-350.
- Shiraki, R., Rock, P.A., Casey, W.H., 2000. Dissolution kinetics of calcite in 0.1M NaCl solution at room temperature: an atomic force microscopic (AFM) study. *Aq. Geochem.*, 6: 87-108.
- Steefel, C.I., Lasaga, A.C., 1990. Evolution of dissolution patterns: Permeability change due to coupled flow and reaction. In: A.C. Society (Editor), *Chemical Modeling of Aqueous Systems II*, Washington DC, pp. 212-225.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 2004. *Aquatic chemistry*. Wiley, New York, 1024 pp.
- van der Lee, J., 1998. Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS. Technical report LHM/RD/98/3.
- van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P., 2003. Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computer and Geosciences*, 29: 265-275.
- van der Lee, J., Lomenech, C., 2004. Towards a common thermodynamic database for speciation models. *Radiochim. Acta*, 92: 811-818.
- Velde, B. (Editor), 1995. *Origin and mineralogy of clays. Clays and the environment*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 334 pp.

Table captions

Table 1: Chemical data on micrite and sparite calcites from SIMS analysis. Data are in ppm.

Sample and analysis	C	B	Mg	Ca	Mn	Fe	Sr	Ba
Sparite -1	129446.64		6308.83	393460.45			1223.02	11.81
Sparite -2	129146.43	23.94	5115.38	394737.87	186.50	3013.43	1461.73	9.00
Sparite -3	146558.82	26.70	6292.36	388559.84	187.52	5202.31	1088.08	11.68
Sparite -4				400800.00			1309.77	12.39
Sparite -5	126963.06	24.27	5423.77	390418.64	113.66	4300.19	997.43	12.39
Micrite -1	154828.34	95.72	9449.26	377907.61	202.58	12718.91	134.65	26.70
Micrite -2	142574.16	169.25	13236.91	366578.34	225.79	20158.86	154.90	40.18
Micrite -3	137525.12	77.28	10604.31	374339.86	173.09	15110.50	115.98	29.94

Table 2. Outlet solution concentrations as a function of time. Data are in mol.l⁻¹.

t (h)	Ca	Mg	Sr	Ba	Mn	Na	K	Li	B	Rb
1			2.25E-07	1.23E-08	5.56E-08			2.67E-08	2.39E-08	3.24E-09
2	1.17E-03	2.19E-05	2.48E-07			9.65E-03	1.25E-04			
3			3.17E-07	8.66E-09	7.67E-08			1.33E-08	1.19E-08	2.64E-09
4	1.41E-03	2.37E-05	4.28E-07			9.85E-03	1.23E-04			
5			5.27E-07	8.11E-09	8.54E-08			1.23E-08	1.25E-08	2.41E-09
6	1.64E-03	2.56E-05	7.10E-07			9.61E-03	1.15E-04			
7			8.64E-07	7.62E-09	9.58E-08			1.58E-08	9.95E-09	2.46E-09
8	1.69E-03	2.63E-05	9.70E-07			9.49E-03	1.03E-04			
9			1.04E-06	7.46E-09	9.80E-08			1.59E-08	7.67E-09	2.29E-09
10	1.67E-03	2.63E-05	1.19E-06			1.00E-02	9.98E-05			
11			1.35E-06	6.94E-09	1.52E-07			1.61E-08	8.00E-09	2.05E-09
12	1.88E-03	2.98E-05	1.50E-06			1.01E-02	9.94E-05			
13			1.60E-06	6.53E-09	1.57E-07			2.09E-08	8.97E-09	1.84E-09
14	1.96E-03	2.98E-05	1.64E-06			9.26E-03	9.25E-05			
15			1.89E-06	7.27E-09	1.68E-07			2.08E-08	1.17E-08	2.07E-09

Figure captions

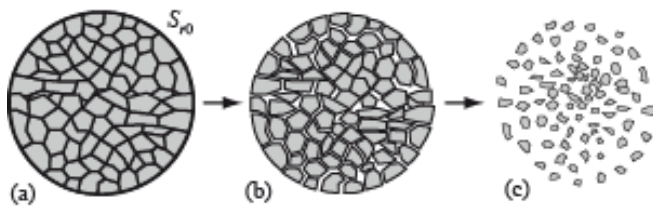


Figure 1. Dissolution process according to the sugar-lump model. The matrix is composed of (a) spherical grains of surface area S_{r0} (b) which dissociate into smaller grains, thus increasing the water-exposed surface area. (c) Subsequently, the individual particles dissolve which reduces the surface area

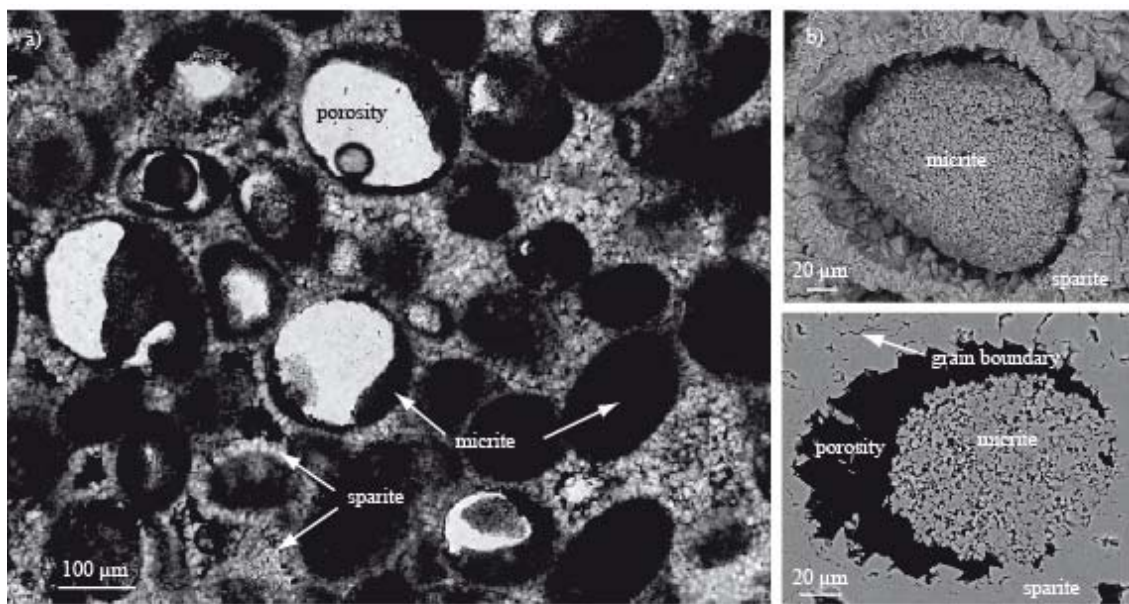


Figure 2. (a) Thin section of the rock observed with optical microscopy in transmitted light. (b) Scanning electron microscopy (SEM) observations of the sparite and the micrite

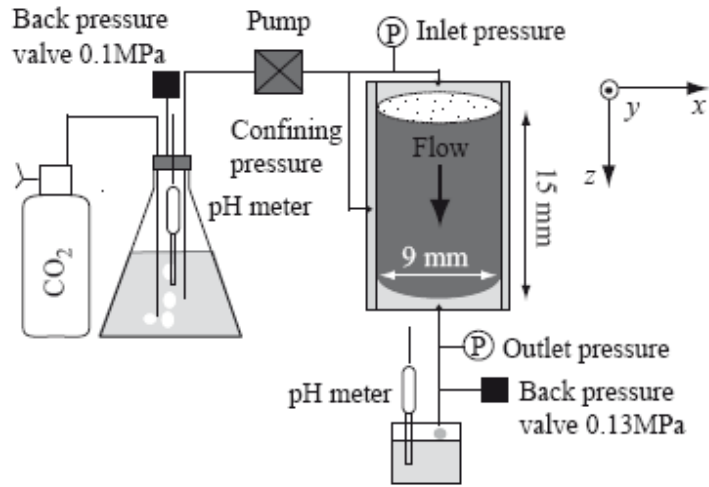


Figure 3. Schematic representation of the flow-through experimental setup

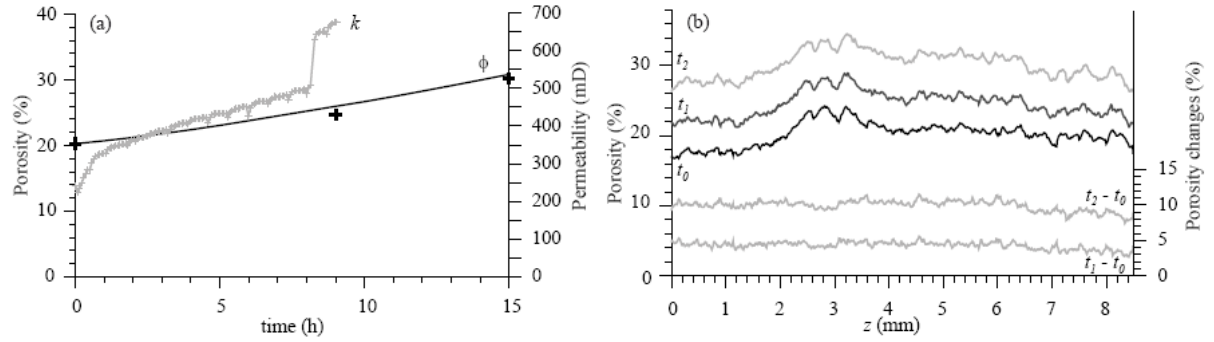


Figure 4. (a) Permeability, total porosity measured from fluid chemistry and by XMT with time, and (b) Average porosity along the flow direction axis z , at times t_0 , t_1 and t_2 , and porosity difference between t_1 and t_0 ($t_1 - t_0$), and t_2 and t_0 ($t_2 - t_0$)

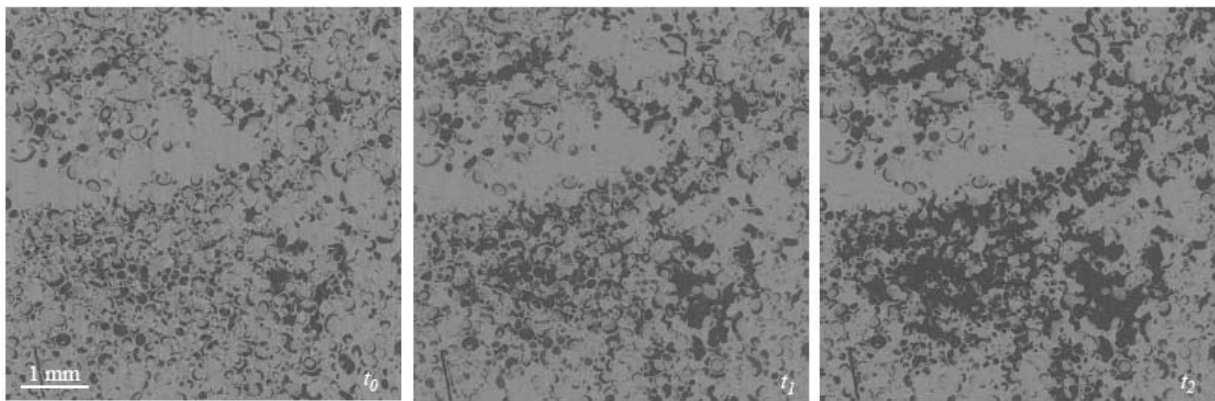


Figure 5. XMT cross-section of the sample at t_0 , t_1 and t_2 ($z = 1.02$ mm)

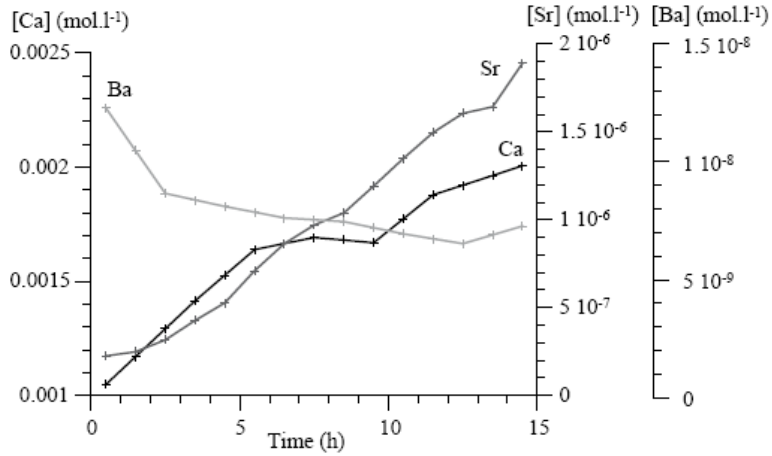


Figure 6. Concentration of Ca, Sr and Ba at the sample outlet during the experiment (log scale)

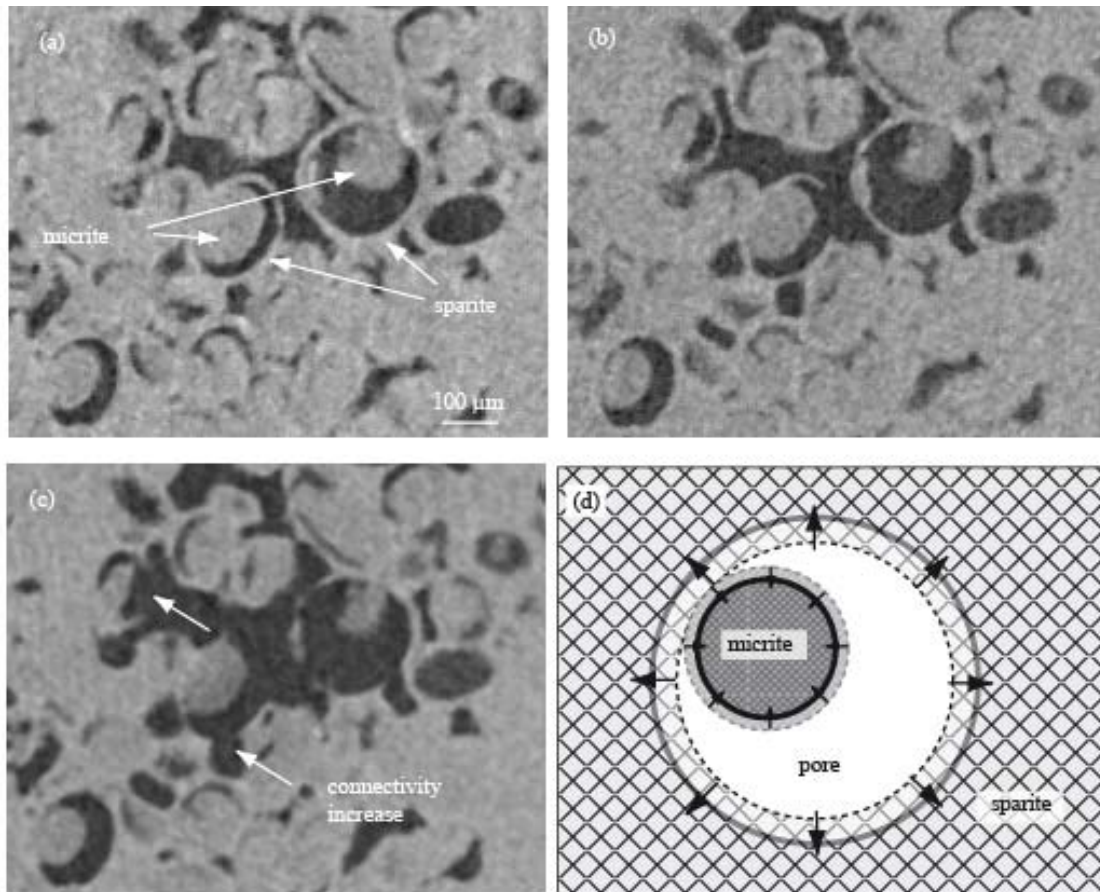


Figure 7. (a,b,c) XMT image of the pore structure at t_0 , t_1 and t_2 showing the geometry changes of the sparite and micrite grains ($z = 0.45$ mm), and (d) geometrical model of spherical surface area growth and reduction for sparite and micrite

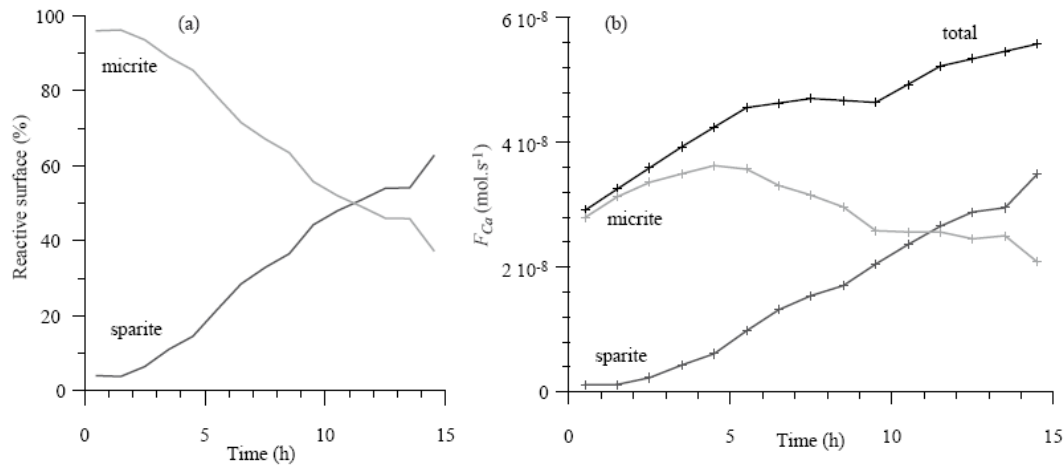


Figure 8. (a) Variation of reactive surface areas (percentage) of micrite and sparite that are reactive within the sample during the experiment, and (b) total calcium flux released by the sample and calcium flux from micrite and sparite

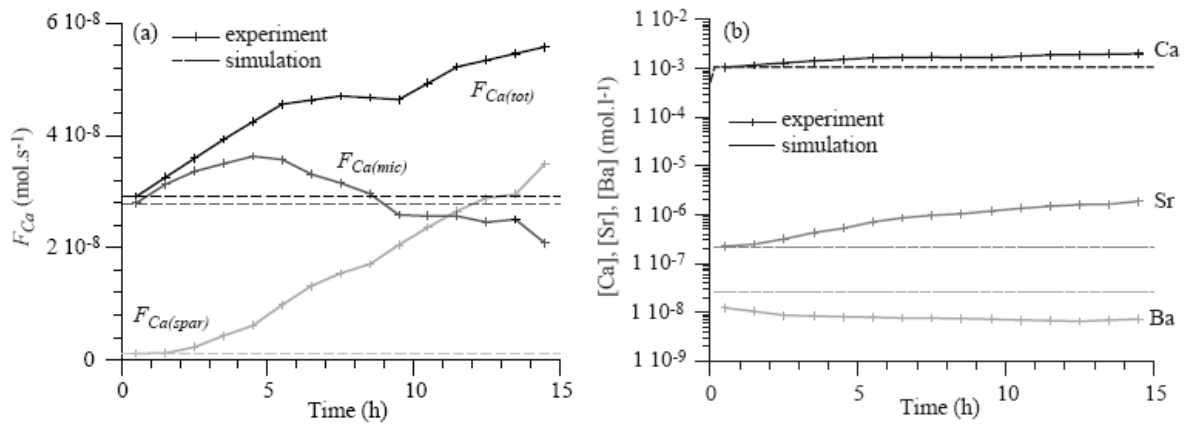


Figure 9. (a) Flux of Ca, and (b) Ca, Sr and Ba concentrations at the sample outlet using the constant surface area model

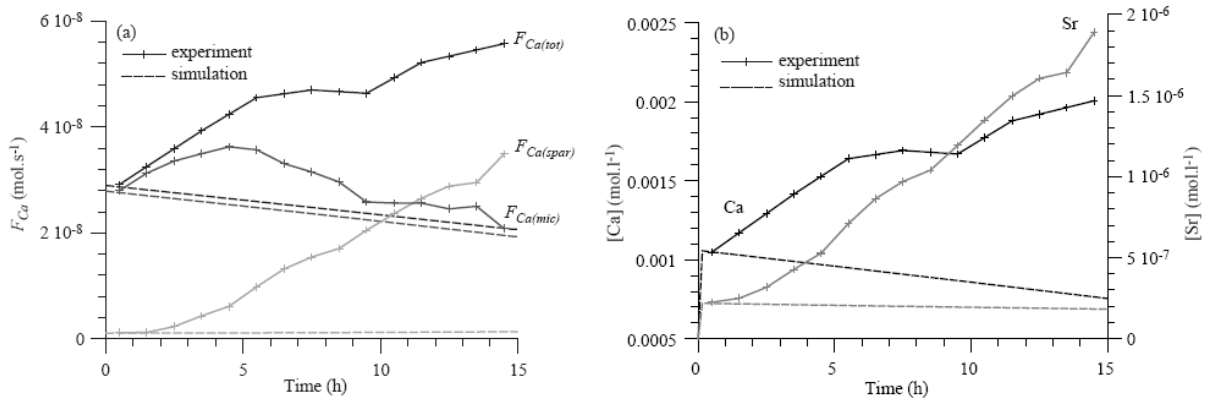


Figure 10. (a) Flux of Ca, and (b) Ca and Sr concentrations at the sample outlet using the spherical-grain-and-pore model

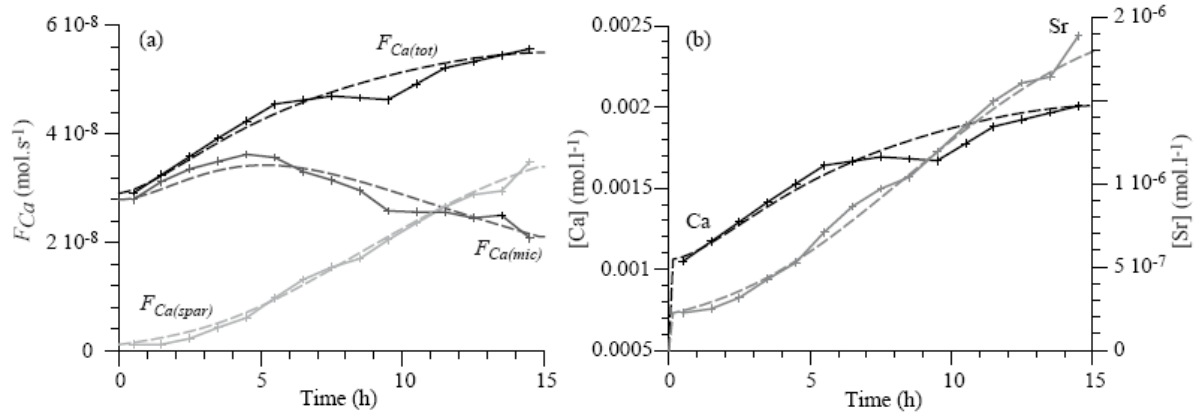


Figure 11. (a) Flux of Ca, and (b) Ca and Sr concentrations at the sample outlet using the sugar-lump model

Annexe B

Poster présenté au concours de vulgarisation scientifique lors de la fête de la science 2006 en Languedoc-Rousillon : Obtention du prix spécial du jury de vulgarisation

Une Solution pour réduire l'effet de serre?

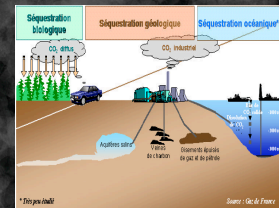
Climat désordonné, catastrophes naturelles à répétition, fonte de glaciers, élévation du niveau de la mer : **notre planète est en danger.**

L'augmentation de l'effet de serre est en grande partie due au rejet important de CO₂, produit en quantité considérable par les transports, l'habitat ou les activités industrielles.



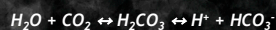
Une solution : La séquestration géologique.

Le principe consiste à capter le CO₂ à son point d'émission (centrale électrique, ...), de le compresser et le transporter vers un site géologique adéquat pour son stockage (réservoir pétrolier, aquifère, océan).

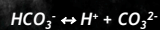


Trois étapes dans la séquestration géologique du CO₂ :

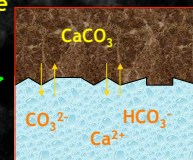
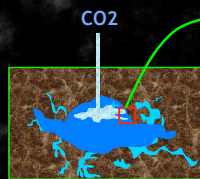
1. Le gaz est injecté et il circule avec l'eau dans l'espace poreux du réservoir. C'est un piégeage hydrodynamique.



2. Le gaz va peu à peu se solubiliser dans le fluide en place : il s'agit d'un piégeage aqueux.



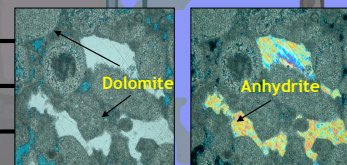
3. Enfin le gaz dissous peut réagir avec les minéraux. Le CO₂ peut alors se fixer sous forme solide. Il s'agit du piégeage minéral.



Afin de prédire l'évolution des sites de stockages dans les siècles à venir, il est nécessaire de décrire avec précision les vitesses de réaction des différents minéraux (étape n°3) et les conséquences sur les propriétés pétrophysiques.

Réalisation d'expériences d'injection de CO₂ à travers des roches sédimentaires à 150 bar et 150 °C (conditions in situ).

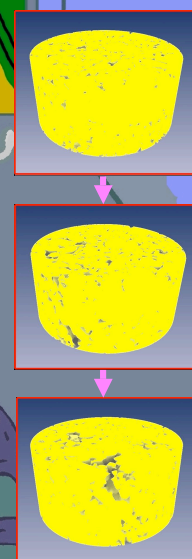
Observation au MEB :



Conséquences de l'injection de CO₂ :
Mesures et analyses effectuées au laboratoire

- Variation de la perméabilité de l'échantillon
- Evolution de la concentration en divers minéraux (calcite, dolomite, ...)
- Modifications structurales à l'échelle du pore observées par microscopie électronique (MEB)
- Modifications structurales en 3D à l'échelle de l'échantillon quantifiées par tomographie synchrotron

Observation de l'échantillon par imagerie synchrotron :
Phénomène de Dissolution



Quelques chiffres:

Sur les 7Gt de CO₂ émis par an, seul 3Gt peuvent être absorbés par la nature (océan, végétation, ...).

→ **Diminuer de plus de 50% la quantité de CO₂ rejetée pour atteindre un équilibre!!!!**

Idéalement, il faudrait réduire à 3Gt les émissions annuelles de CO₂, soit 500Kg de CO₂ par personne et par an. Or, une voiture qui roule en moyenne 20 000Km/an rejette à elle seule 4 tonnes de CO₂!!!!



Linda Luquot

Doctorante Laboratoire de tectonophysique
Email : luquot@msem.univ-montp2.fr

Annexe C

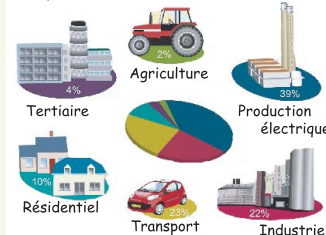
Poster présenté au concours de
vulgarisation scientifique lors de la
fête de la science 2007 en
Languedoc-Rousillon : Obtention
du 1er prix

Comment réduire les émissions de CO₂ dans l'atmosphère ?

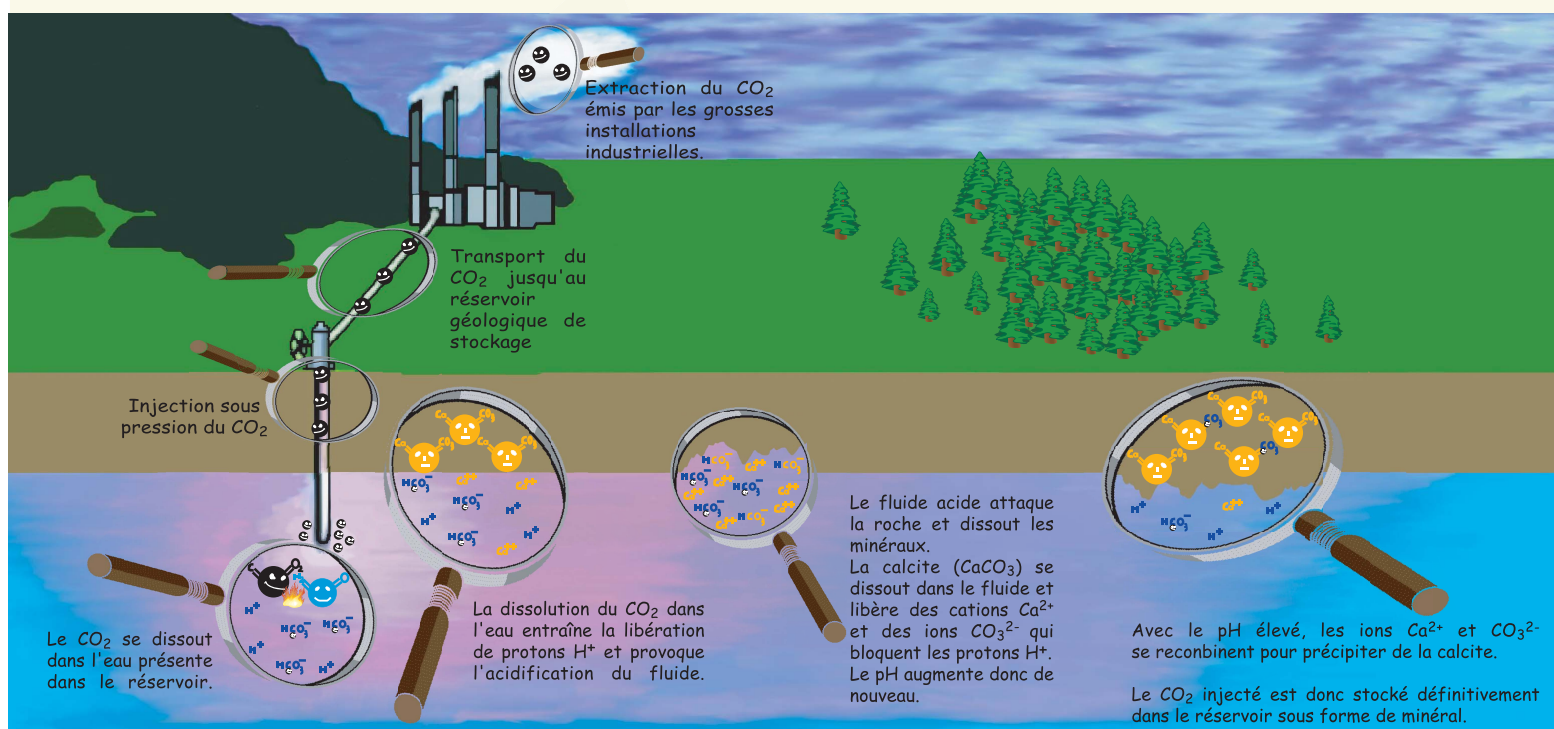
Les activités humaines rejettent de plus en plus de gaz à effet de serre. En décembre 1997, à Kyoto, la communauté internationale s'est engagée à lutter contre l'accroissement de l'effet de serre.

L'augmentation de l'effet de serre est en grande partie liée au rejet anthropique de CO₂ de plus en plus important. Les émissions de CO₂ ont augmenté de 60% depuis 1970 en raison de la forte croissance de la consommation des énergies fossiles (charbon, pétroles et gaz).

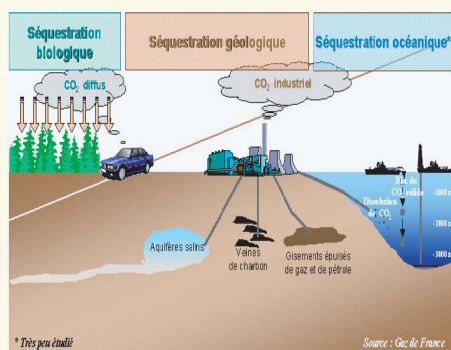
Principales activités humaines émettrices de CO₂



Une solution : La capture et le stockage géologique du CO₂



Où stocker le CO₂ ?



Quelles conséquences sur l'environnement ? La population ?

- La sureté
- L'étanchéité
- ...

Pour répondre à ces questions et prédire l'évolution des sites de stockages dans les siècles à venir, nous réalisons en laboratoire des expériences d'injections de CO₂ dans des échantillons naturels de roches de réservoir.

Nous étudions les réactions chimiques se produisant et les conséquences sur la structure de l'échantillon.

Les modifications structurales du réservoir liées aux réactions chimiques entre le CO₂ injecté, le fluide présent et les minéraux ont des conséquences importantes sur les propriétés d'écoulements qu'il faut comprendre.